

**Der Einfluß von
schwefel- und phosphorhaltigen Gruppen auf
Reaktionen ambifunktioneller Anionen**

Gerhard Heywang

1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549025_0050

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Der Einfluß von
schwefel- und phosphorhaltigen Gruppen auf
Reaktionen ambifunktioneller Anionen

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt

von

Gerhard Heywang

aus

Marktbreit

1978



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper
2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Grashey

Tag der mündlichen Prüfung: 29. 6. 1978

Meinen Eltern und meiner Frau

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom März 1974 bis Dezember 1977 am Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper,

gilt mein Dank für die wertvollen Ratschläge und das stetig fördernde Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. H.-U. Wagner für viele Diskussionen, die Berechnungen zahlreicher Moleküle und die Erlaubnis der Benützung seines HMO-Rechenprogramms.

Für die kameradschaftliche Atmosphäre im Arbeitskreis und die anregenden Diskussionen (vor allem mit H.H. Vogt) danke ich meinen Kollegen.

Fräulein Margreth Zankl danke ich für ihre hilfsbereite, eifrige und geschickte Mitarbeit.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch den Damen und Herren der physikalischen, mikroanalytischen und massenspektroskopischen Laboratorien für die rasche Anfertigung von Analysen und Spektren.

Schließlich möchte ich den Herren W. Bogner und G. Lechner für ihre wertvolle experimentelle Mitarbeit im Rahmen ihres organisch-chemischen Fortgeschrittenenpraktikums Dank sagen.

Inhaltsverzeichnis

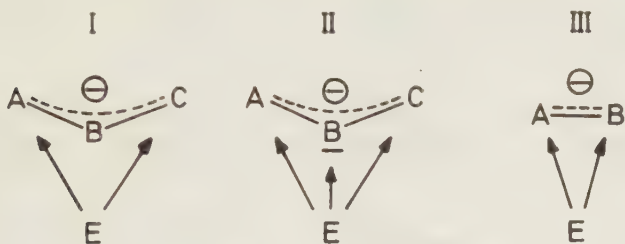
	Seite
A Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
B Alkylierungsergebnisse.....	7
1 Enolate.....	7
1.1 Literaturübersicht.....	7
1.2 Eigene Ergebnisse.....	8
1.2.1 Substituenteneffekte.....	8
1.2.1.1 Synthesen der Propiophenone <u>1</u> und der Phenyl- acetone <u>3</u>	8
1.2.1.2 Alkylierung der Propiophenon- und Phenylaceton- enolate <u>2</u> und <u>4</u>	11
1.2.1.3 Synthesen und Alkylierungen von 4'-substituierten Desoxybenzoinen.....	15
1.2.1.4 Alkylierung der Natriumenolate von 2-substitu- ierten Acetophenonen und substituierten Acetonen.....	16
1.2.1.5 Alkylierung der Natriumenolate 4'-substituierter Benzoylacetone.....	24
1.2.1.6 Alkylierung von Carbonsäurederivaten.....	24
1.2.2 Verbesserung der Herstellung von 2-Aryl- und 2-Alkyl-thio-1-oxoverbindungen.....	26
2 Thioamidatanionen.....	28
2.1 Literaturübersicht.....	28
2.2 Eigene Ergebnisse.....	29
2.2.1 Offenkettige Thioamidatanionen.....	29
2.2.1.1 Alkylierung der Salze N-substituierter Thio- formamide.....	29
2.2.1.2 Alkylierung der Salze N-unsubstituierter Thio- amide.....	30
2.2.1.3 Alkylierung der Natriumsalze C-substituierter Thioformanilidderivate.....	32
2.2.1.4 Alkylierung von Thiooxamidsäurenitrilsalzen.....	32

2.2.1.5	Versuche über die "Vororientierung" von Elektrophilen bei der Alkylierung von ambifunktionellen Anionen.....	36
2.2.2	Cyclische Thioamidatanionen.....	37
2.2.2.1	Alkylierung von cyclischen Thioamidatsalzen....	37
2.2.2.2	Alkylierung von cyclischen N-Acylthioamidaten..	40
2.2.2.3	Alkylierung des Dinatriumsalzes von <u>45b</u>	41
3	Schwefel und Phosphor enthaltende, ambifunktionelle Carbanionen.....	44
3.1	Literaturübersicht.....	44
3.1.1	Alkylierungen.....	44
3.1.2	Silylierungen.....	45
3.2	Eigene Ergebnisse.....	46
3.2.1	Sulfonylsubstituierte Carbanionen.....	46
3.2.2	Weitere schwefelsubstituierte Carbanionen.....	52
3.2.3	Phosphonylsubstituierte Carbanionen.....	56
C	Diskussion.....	59
1	Enolate.....	59
1.1	Arylthio- und alkylthio-substituierte Enolatanionen.....	59
1.2	Sulfinylsubstituierte Enolate.....	64
1.3	Sulfonylsubstituierte Enolatanionen.....	67
1.4	Phosphinyl- und Phosphonylgruppen.....	72
1.5	Die Alkylierung von Yliden.....	74
1.6	Silylgruppen.....	76
1.7	Von Estern abgeleitete Enolatanionen.....	77
2	Thioamidatanionen.....	78
2.1	Offenkettige Thioamidatanionen.....	78
2.1.1	Alkylierungen mit Dimethylsulfat.....	78
2.1.2	Alkylierungen mit anderen Alkylierungsmitteln..	84
2.2	Thiolactamanionen.....	87
3	Schwefel und Phosphor enthaltende, ambifunktionelle Carbanionen.....	93
4	Das Allopolarisierungsprinzip bei ambifunktionellen Anionen, die Elemente der zweiten Achterperiode enthalten.....	95

	Seite
D	Präparative Aspekte..... 97
1	Reaktionen der Sulfoniumylide <u>68</u> und der Phos-
	phoniumylide <u>85</u> 97
2	Cyclisierung von Thioxamidsäurenitrilderivaten.. 101
E	Experimenteller Teil..... 107
F	Zusammenfassung..... 143
G	Literaturverzeichnis..... 145

A) Einleitung und Aufgabenstellung

Eine große Anzahl von Synthesen organisch-chemischer Verbindungen beruht auf der Umsetzung von ambifunktionellen¹ (ambivalenten²) Anionen mit Elektrophilen³⁻⁵. Die Anionen können dabei formal in drei Gruppen eingeteilt werden:



Typ I An den Zentren negativer Ladung A oder C kann ein Elektrophil E angreifen.

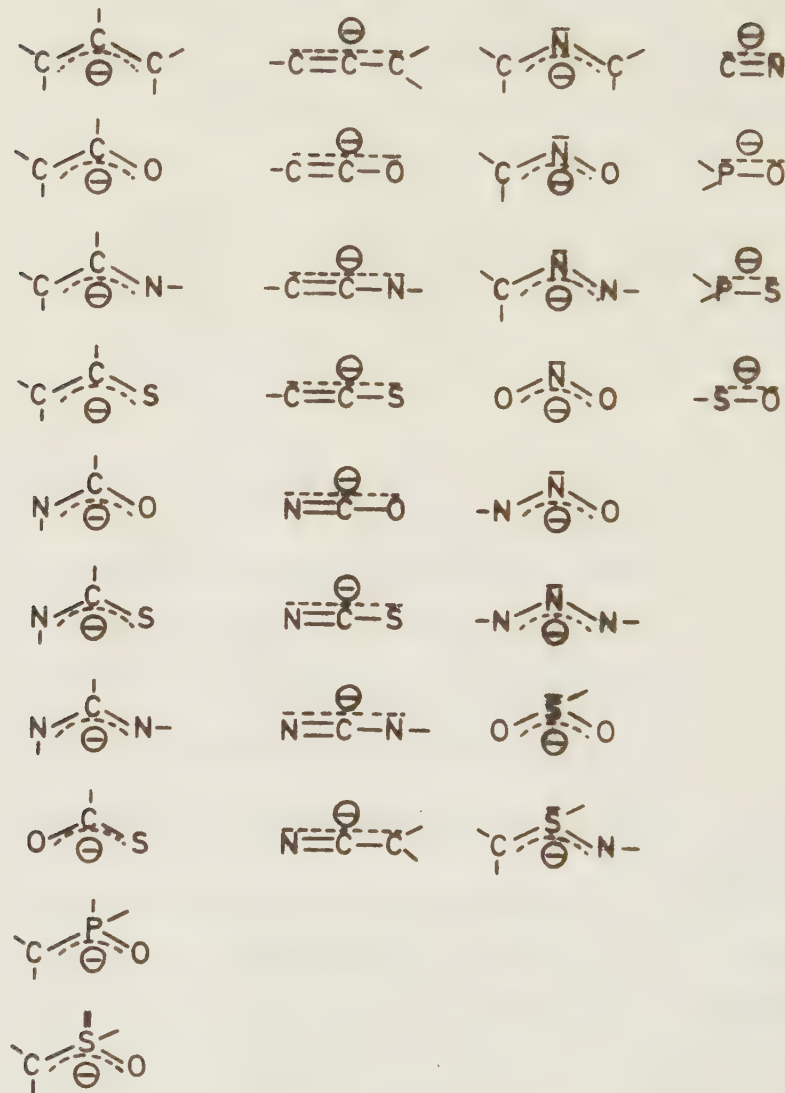
Typ II Zusätzlich zur Reaktionsmöglichkeit des Typs I besteht hier die Möglichkeit der Reaktion des Elektrophils E am nicht mesomeriebeteiligten, freien Elektronenpaar des Atoms B.

Typ III Das mesomere System besteht nur aus zwei Atomen.

Einige häufig auftretende Atomkombinationen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Alle diese verschiedenartigen Atomkombinationen haben eines gemeinsam: Bei der Reaktion mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln (Elektrophilen) ist eine zweite, nachfolgende Reaktion durch eine wesentlich größere Aktivierungsenergie erschwert. Durch den Angriff eines Elektrophils an einem der Zentren wird also die Nucleophilie des anderen Zentrums stark gemindert. Einen Gegensatz dazu bilden die polyfunktionellen

Tabelle 1 Beispiele für ambifunktionelle Anionen



Verbindungen, bei denen die reaktiven Zentren nicht miteinander gekoppelt sind und somit unabhängig mehrfach reagieren können.

Die Reaktionsmöglichkeiten der ambifunktionellen Anionen haben zu verschiedenen Theorien über Struktur und Reaktivität geführt⁵⁻¹⁸, wobei man zwischen thermodynamischer und kinetischer Produktkontrolle unterscheiden muß.

Kornblum⁶ führt die Selektivität bei kinetischer Kontrolle auf den Unterschied von S_N1 - und S_N2 -Reaktionen zurück, kann aber das unterschiedliche Verhalten bei S_N2 -Reaktionen (z.B. Dimethylsulfat/Methyliodid) nicht erklären.

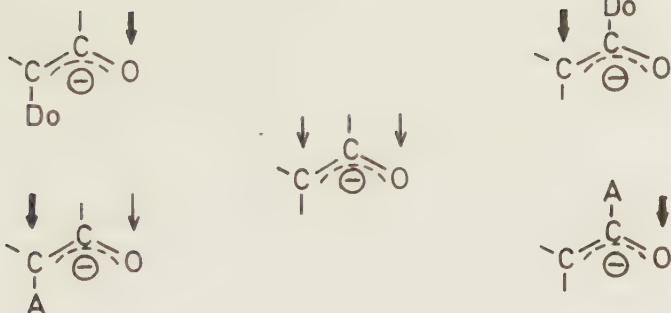
Die neueren Theorien über Reaktivität und Struktur führen die Produktbildung auf die Polarität (Ladungsverteilung, "Härte") beziehungsweise auf die Polarisierbarkeit (Grenzorbitalkoeffizienten, "Weichheit") der reagierenden Zentren zurück. Pearson^{11,16} formuliert auf dieser Basis sein "Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen" (HSAB-Konzept). Klopman^{12,13,17} und Hudson¹⁵ erklären die Produktverteilung durch Ladungsbeziehungsweise (Grenz-) Orbitalkontrolle. Neben den allgemeinen Theorien gibt es empirisch abgeleitete Regeln, wonach zum Beispiel bei Enolatanionen der C-alkylierte Anteil größer wird, je geringer die Acidität der zugrundeliegenden Carbonylverbindung ist¹⁹.

Das HSAB-Konzept ist dadurch begrenzt, daß die "Härte" eines Reaktionsortes nur schwer bestimmbar ist, während andererseits die störungstheoretische Behandlung nach Klopman mit mehreren unbekannten Größen arbeitet, die eine Vorhersage der Produktverteilung unzuverlässig oder sogar unmöglich ma-

chen. Erschwerend tritt hinzu, daß die Bildung der verschiedenen möglichen Produkte von vielen Variablen abhängt:

- a) Struktur des ambifunktionellen Anions
- b) Gegenion
- c) Struktur des Elektrophils
- d) Konzentration (Salzeffekte)
- e) Lösungsmittel (Polarität, homogenes oder heterogenes Medium)
- f) Temperatur
- g) Druck
- h) Katalysatoren

Ausgehend von der Überlegung, daß bei (bimolekularen) Reaktionen von ambifunktionellen Anionen oder Kationen mit Elektrophilen beziehungsweise Nucleophilen die Orbitalsymmetrie²⁰⁻²⁴ von geringerer Bedeutung sein sollten als die Ladungseffekte, entwickelten Gompper et al.¹ und Vogt¹⁸ das "Allopolarisierungsprinzip". Die Substituentenabhängigkeit des Produktverhältnisses Q_A/Q_C (Reaktion an den Zentren A und C bei Typ I und II) bei der Alkylierung ambifunktioneller Anionen läßt läßt sich auf die Änderung der Ladungsverteilung im zugrundeliegenden System durch die Substituenten zurückführen. Die folgende Übersicht gibt die Verhältnisse bei Enolaten wieder (Pfeile symbolisieren den Reaktionsort, deren Stärke die relative Ausbeute; Do=Donor, A=Akzeptor):



Als Donor- beziehungsweise Akzeptorreste wurden von Vogt¹⁸ Substituenten, die Elemente der zweiten Periode des Periodensystems enthalten, und die Halogene berücksichtigt.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es daher, zunächst die Untersuchungen¹⁸ auszudehnen auf Enolatanionen, die mit Elementen der dritten Periode substituiert sind. Außerdem sollten solche Heteroallylanionen untersucht werden, bei denen das Allylsystem Schwefel oder Phosphor enthält.

B) Alkylierungsergebnisse

1 Enolate

1.1 Literaturübersicht

Wohl die meisten Untersuchungen über ambifunktionelle Anionen wurden an carbonylsubstituierten Carbanionen gemacht^{3-5,14,18,25-36}. Le Noble³⁷ stellt zusammenfassend fest, daß Enolat-anionen um so mehr am Sauerstoffatom alkyliert werden, je "freier" sie sind. Das heißt: Jegliche Komplexbildung des Sauerstoffatoms führt zu einem Absinken des Q_O/Q_C -Verhältnisses (Q_O und Q_C sind die jeweiligen Ausbeuten der Reaktion am Sauerstoff und am Kohlenstoff). Protische Lösungsmittel begünstigen durch Wasserstoffbrückenbindung mit dem Sauerstoff den Angriff eines Elektrophils am Kohlenstoff. Aprotische Lösungsmittel müssen eine hohe Donizität^{38,39} aufweisen, um Sauerstoffalkylierung zu bewirken, da erst dadurch solvensgetrennte Ionenpaare gebildet werden können. Bei niedriger Donizität kann durch Zusatz von äquimolaren Mengen "Kronen-ether" oder "Kryptanden"⁴⁰⁻⁴² die Alkylierung am Sauerstoff erreicht werden. Hohe Konzentrationen, Salzzusätze³³ oder unlösliche Enolate⁴³ bewirken aufgrund der geringen Dissoziation der Ionenpaare überwiegende oder ausschließliche Alkylierung am Kohlenstoff.

Die Temperaturabhängigkeit des Produktverhältnisses ist sehr komplex. Es wird sowohl Zunahme⁴⁴ als auch Abnahme³⁷ der Alkylierung am Sauerstoff mit steigender Temperatur beobachtet. Bei höheren Temperaturen muß vor allem mit thermodynamischer Produktkontrolle gerechnet werden⁵.

Bezüglich des Einflusses des Elektrophils und der austretenden Gruppe läßt sich folgendes sagen: Sterisch anspruchsvolle Alkylierungsmittel führen zu einer Bevorzugung der Reaktion am Sauerstoffatom^{4,37,45,46}. Die austretende Gruppe bewirkt in der Reihenfolge $I^- < Br^- < Cl^- < (RO)_2PO_2^- < ROSO_2^- < OTos^- < F^- < BF_4^-$ einen höheren Anteil des sauerstoffalkylierten Produkts^{3,32,34,35,47,48}. Acylierungsmittel wie Säurechloride und -anhydride ergeben Enolester^{1,3-5}.

Die erste systematische Erfassung des Substituenteneinflusses auf die Reaktionen von Enolatanionen wurde von Vogt¹⁸ durchgeführt. Als Standardbedingungen wurden 1-molare Natrium-enolatlösungen in Hexamethylphosphorsäuretrisamid (HMPT) bei Raumtemperatur und deren Alkylierungen mit Dimethylsulfat (DMS) gewählt. Verdünnungsreihen, Lösungsmittelabhängigkeit und Zusätze von Kronenether zeigten, daß unter diesen Bedingungen solvensgetrennte Ionenpaare oder sogar "freie" Ionenpaare vorliegen; das Sauerstoffatom im Enolatanion ist also praktisch nicht komplexiert.

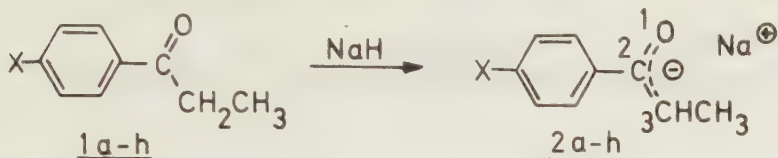
1.2 Eigene Ergebnisse

1.2.1 Substituenteneffekte

1.2.1.1 Synthesen der Propiophenone 1 und Phenylacetone 3

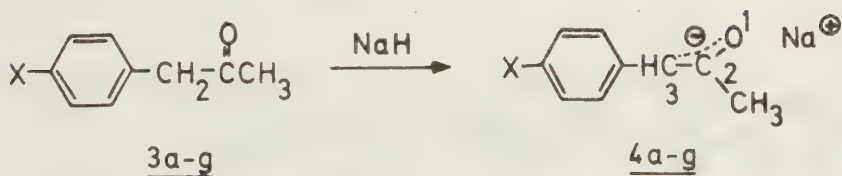
Um den elektronischen Substituenteneffekt auf das Enolatanion in 2- beziehungsweise 3-Stellung ohne sterische Wechselwirkungen untersuchen zu können, wurden die Propiophenone 1

und die Phenylacetone 3 hergestellt, in HMPT in die Enolate 2 und 4 übergeführt und diese mit Dimethylsulfat alkyliert.



X

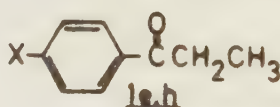
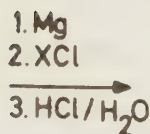
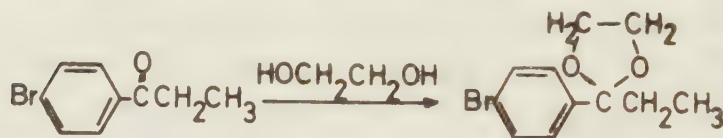
- a, MeS⁴⁹
- b, MeS(O)⁵⁰
- c, MeS(O)₂⁵⁰
- d, Me₂S⁺ ClO₄⁻
- e, Ph₂P
- f, Ph₂P(O)
- g, Ph₂(Me)P⁺ I⁻
- h, Me₃Si⁵¹



X

- a, MeS
- b, MeS(O)
- c, MeS(O)₂
- d, Me₂S⁺ BPh₄⁻
- e, Ph₂P
- f, Ph₂P(O)
- g, Me₃Si

Die p-substituierten Propiophenone 1e und 1h wurden nach dem von Schiemenz⁵² entwickelten Syntheseweg hergestellt:

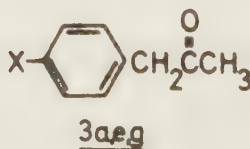
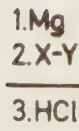
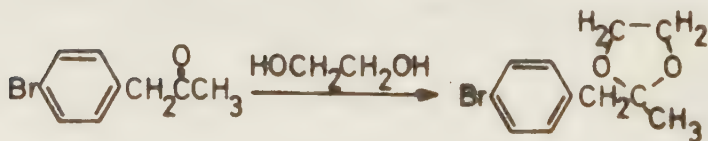
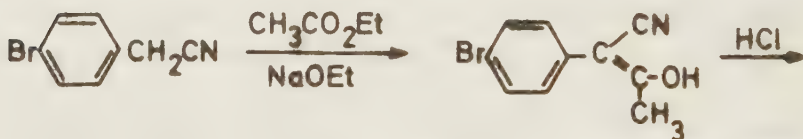


1	X
e	Ph ₂ P
h	Me ₃ Si

1f wurde durch Oxidation von 1e mit Wasserstoffsuperoxid,

1g durch Umsetzung von 1e mit Methyljodid gewonnen.

Die Phenylacetone 3a, e, g wurden auf ähnliche Weise erhalten:



3	X	Y
a	MeS	Cl
a	MeS	MeS
e	Ph ₂ P	Cl
g	Me ₃ Si	Cl

3b,c,f entstanden durch Oxidation von 3a beziehungsweise 3e mit 3-Chlorperbenzoesäure in Chloroform. Alkylierung von 3a mit Fluorsulfonsäuremethylester führte zu 3d.

1.2.1.2 Alkylierung der Propiophenon- und Phenylaceton- enolate 2 und 4

Die Ketone 1 und 3 wurden mit 1.2 Äquivalenten Natriumhydrid in HMPT deprotoniert. Die aus jeweils mindestens drei Alkylierungen bei 20°C erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt.

Die Deprotonierung der Oniumsalze 1d, 1g und 3d führte nicht zu den gewünschten Enolatanionen, sondern zu Yliden, da die Methylgruppen am positiv geladenen Substituenten stärker CH-acid sind.

Im Falle der Verbindung 1d wurde in guten Ausbeuten das Epoxid 5 isoliert.

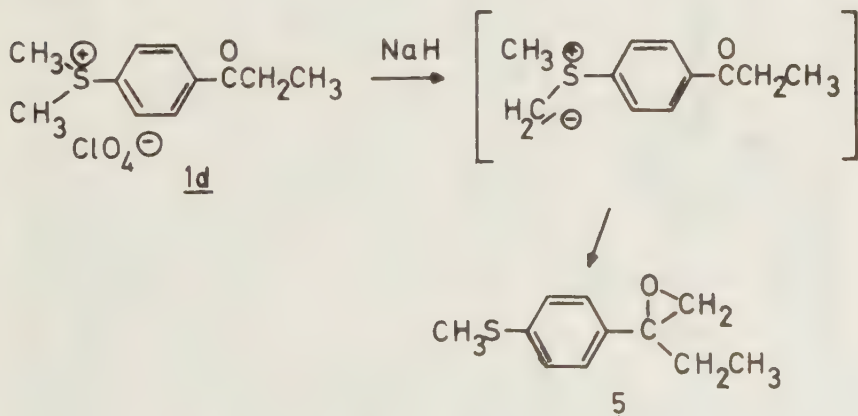
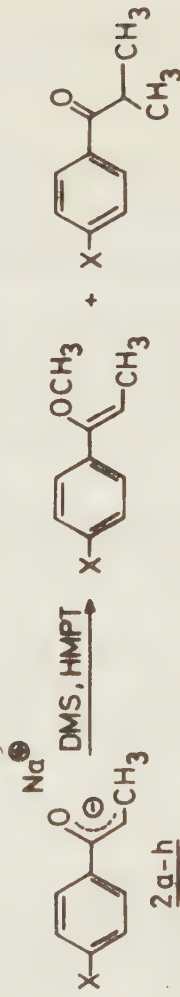


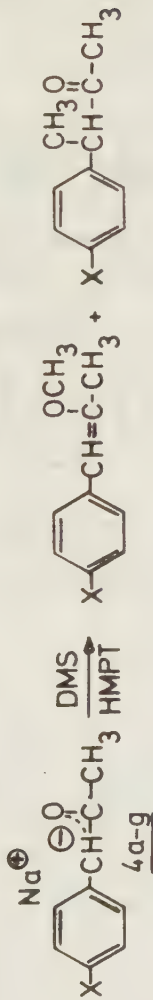
Tabelle 2 Ausbeuteverhältnisse (Q_0/Q_C) der Alkylierungen von 4'-substituierten Propiophenonenolaten 2a-h mit DMS in HMPT und charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Produkte (CDCl_3).



X	Q_0/Q_C	$\delta\text{-OCH}_3$	$\delta\text{-CH=}$	$\delta\text{-CH}(\text{OCH}_3)_2$	$\delta\text{-CHMe}_2$	Aufarbeitung ^a
a MeS	7.5 ± 0.1	$3.50(3\text{H}, \text{s})$	$5.32(1\text{H}, \text{q})$	$1.19(6\text{H}, \text{d})$	$3.48(1\text{H}, \text{m})$	A
b MeS(O)	>30	$3.56(3\text{H}, \text{s})$	$5.53(1\text{H}, \text{q})$	-	-	A
c MeS(O) ₂	2.4 ± 0.1	$3.57(3\text{H}, \text{s})$	$5.63(1\text{H}, \text{q})$	$1.20(6\text{H}, \text{d})$	$3.45(1\text{H}, \text{m})$	A
d Me ₂ S ⁺	b	-	-	-	-	B
e Ph ₂ P	1.9 ± 0.1	$3.55(3\text{H}, \text{s})$	$5.48(1\text{H}, \text{q})$	$1.24(6\text{H}, \text{d})$	$3.50(1\text{H}, \text{m})$	A
f Ph ₂ P(O)	8.6 ± 0.1	$3.51(3\text{H}, \text{s})$	$5.55(1\text{H}, \text{q})$	$1.20(6\text{H}, \text{d})$	$3.50(1\text{H}, \text{m})$	A
g Ph ₂ (Me)P ⁺	c	-	-	-	-	B
h Me ₃ Si	2.1 ± 0.1	$3.40(3\text{H}, \text{s})$	$5.30(1\text{H}, \text{q})$	$1.13(6\text{H}, \text{d})$	$3.50(1\text{H}, \text{m})$	A

- a) s. experimenteller Teil
b) Es entsteht ein Schwefelylid (s.Text)
c) Es entsteht ein Phosphorylid (s.Text)

Tabelle 3 Ausbeuteverhältnisse (Q_O/Q_C) der Alkylierungen von 4'-substituierten Phenylacetone-
enolaten 4a-g mit DMS in HMPT und charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Produkte (CDCl_3)



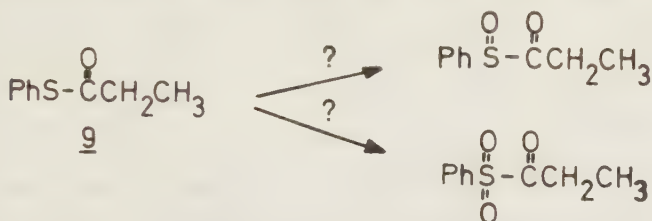
X	Q_O/Q_C	$\delta\text{-OCH}_3$	$\delta\text{-CH=}$	$\delta\text{-CHCH}_3$	$\delta\text{-CHCH}_3$	Aufarbeitung
a MeS	0.7 ± 0.1	$3.60(3\text{H}, \text{s})$	$5.23 +$ $5.54(1\text{H}, \text{ss})$	$1.33(3\text{H}, \text{d})$	$3.50(1\text{H}, \text{q})$	A
b MeS(O)	3.0 ± 0.1	$3.77(3\text{H}, \text{s})$	$5.34(1\text{H}, \text{s})$	$1.37(3\text{H}, \text{d})$	$4.33(1\text{H}, \text{q})$	A
c MeS(O) ₂	0.6 ± 0.1	$3.75(3\text{H}, \text{s})$	$5.37 +$ $5.59(1\text{H}, \text{ss})$	$1.48(6\text{H}, \text{s})^{\text{a}}$	-	A
d Me ₂ S ⁺	b	-	-	-	-	B
e Ph ₂ P	0.5 ± 0.1	$3.68(3\text{H}, \text{s})$	$5.30(1\text{H}, \text{s})$	$1.36(3\text{H}, \text{d})$	$3.72(1\text{H}, \text{q})$	A
f Ph ₂ P(O)	0.8 ± 0.1	$3.68(3\text{H}, \text{s})$	$5.29(1\text{H}, \text{s})$	$1.40(3\text{H}, \text{d})$	$3.60(1\text{H}, \text{q})$	A
g Me ₃ Si	0.4 ± 0.1	$3.69(3\text{H}, \text{s})$	$5.60(1\text{H}, \text{s})$	$1.38(3\text{H}, \text{d})$	$3.51(1\text{H}, \text{q})$	A

a) Zweifache C-Alkylierung

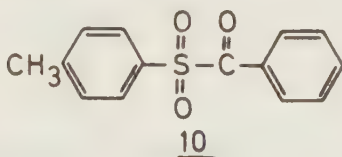
b) Es entsteht ein Schwefelylid (s. Text)

1.2.1.5 Synthesen und Alkylierungen von 4'-substituierten Desoxybenzoinen

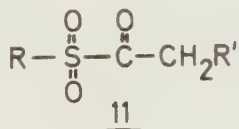
Acylsulfoxide und -sulfone sind nur in wenigen Fällen bekannt 53-58, wovon die meisten oxidierte Thiolkohlen-säurederivate sind. Der Versuch, den Thiopropionsäureester 9 bei -30°C zum Sulfoxid beziehungsweise zum Sulfon zu oxidieren, führte zu Produktgemischen, deren Auftrennung nicht gelang. Bei der Dünnschichtchromatographie fand teilweise Zersetzung statt.



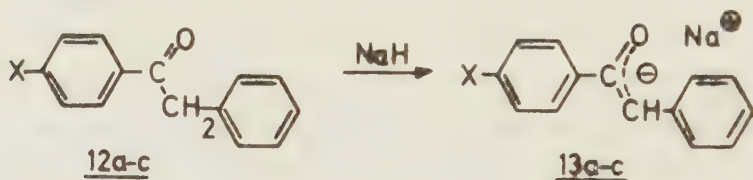
Das von Schank⁵⁸ beschriebene Sulfon 10 zeigt dem Benzoylchlorid analoge Reaktionen.



Es erschien daher wenig sinnvoll, Verbindungen vom Typ 11 herzustellen, da mit Natriumhydrid eine Spaltung des Moleküls in Natriumsulfinat und Keten zu erwarten war.



Deshalb wurden zusätzlich zu den 4'-substituierten Propiophenonen 1 die 4'-substituierten Desoxybenzoine 12a-c hergestellt, in die Salze 13a-c übergeführt und diese mit Dimethylsulfat alkyliert.



X

a, MeS

b, MeS(O)

c, MeS(O)₂

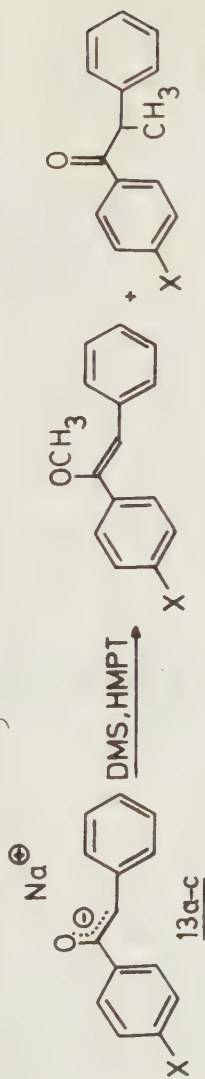
Durch Friedel-Crafts-Acylierung des Thioanisols mit Phenacetylchlorid wurde 12a gewonnen, woraus durch Oxidation mit 3-Chlorperbenzoesäure die Verbindungen 12b und 12c hergestellt wurden. Die Ergebnisse der Alkylierungen der Salze 13 unter Standardbedingungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

1.2.1.4 Alkylierung der Natriumenolate von 2-substituierten Acetophenonen und substituierten Acetonen

Um den direkten Einfluß eines Substituenten in 3-Stellung auf ein Enolatanion studieren zu können, wurden substituierte Acetophenone 14 und Acetone 16 in die Salze 15 und 17 übergeführt und diese unter Standardbedingungen alkyliert.

Tabelle 4

Ausbeuteverhältnisse (Q_0/Q_C) der Alkylierungen von 4'-substituierten Desoxybenzozinenolaten 13a-c mit Dimethylsulfat in HMPT und charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Produkte (CDCl_3)



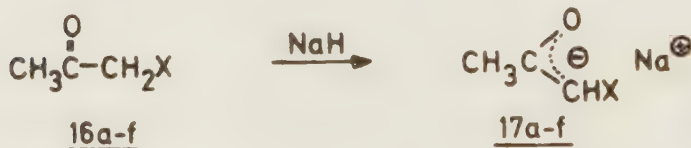
X	Q_0/Q_C	$\delta\text{-OCH}_3$	$\delta\text{-CH=}$	$\delta\text{-CHOCH}_3$	$\delta\text{-CHCH}_3$	Aufarbeitung
a MeS	5.0 ± 0.1	$3.50(3\text{H}, \text{s})$	$6.07(1\text{H}, \text{s})$	$1.45(3\text{H}, \text{d})$	$4.32(1\text{H}, \text{q})$	A
b MeS(O)	> 30	$3.60(3\text{H}, \text{s})$	$6.21(1\text{H}, \text{s})$	-	-	A
c MeS(O) $_2$	9.4 ± 0.2	$3.63(3\text{H}, \text{s})$	$6.30(1\text{H}, \text{s})$	$1.48(3\text{H}, \text{d})$	$4.28(1\text{H}, \text{q})$	A



X	X	X
a, MeS ⁵⁹	g, MeS(O) ₂ ⁶⁴	m, Ph ₂ P(O)+P(NMe ₂) ₃
b, EtS ⁵⁹	h, PhS(O) ₂ ⁶³	n, Ph ₂ P(O) ⁶⁹
c, PhS ⁶⁰	i, Me ₂ S ⁺ Br ⁻ ⁶⁵	o, Me ₃ P ⁺ Br ⁻ ⁷⁰
d, MeS(O) ⁶¹	j, Me ₂ S ⁺ (O) ^{66a}	p, Ph ₃ P ⁺ Br ⁻ ⁷¹
e, PhS(O) ⁶²	k, Ph(Me)S ⁺ Br ⁻ ⁶⁷	q, N ₂ ⁺ ^{72b}
f, 4-MePhS(O) ₂ ⁶³	l, Et ₂ S ⁺ Br ⁻ ⁶⁸	

a) Es wurde gleich das Ylid eingesetzt.

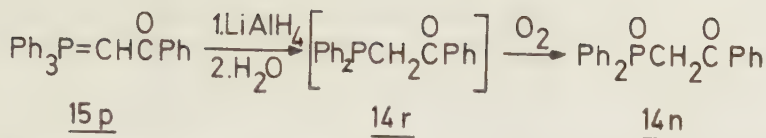
b) Es wurde Diazoacetophenon.



X	X
a, MeS ⁷³	d, 4-MePhS(O) ₂ ⁷⁶
b, PhS ⁷⁴	e, PhS(O) ₂ ⁷⁶
c, PhS(O) ⁷⁵	f, Ph ₃ P ⁺ ^a

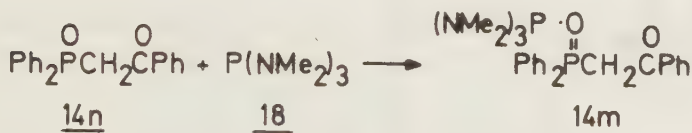
a) Es wurde das käufliche Phosphorylid eingesetzt.

Die Acetophenone 14 wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert. Das Diphenylphosphinylderivat 14r ist in der Literatur ⁷⁷ zwar erwähnt, wurde aber nur als Phosphinoxid 14n isoliert.



Versuche, 14r durch Umsetzung von Phenacylchlorid oder -bromid mit Diphenylphosphinnatrium zu erhalten, führten zu klebrigen Harzen. Die Literatur⁷⁸ berichtet ebenfalls über gescheiterte, analoge Versuche.

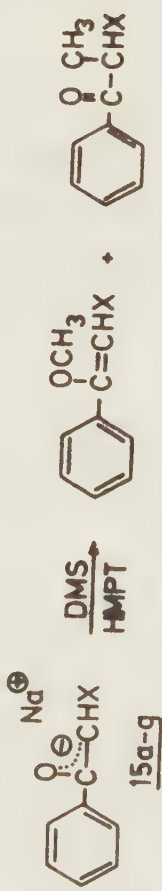
Das ¹H-NMR-Spektrum von 14n in [D₆]DMSO zeigt ein Dublett, das den Methylenprotonen zuzuordnen ist. Durch Zugabe von 1 Äquivalent des Phosphins 18 verbreitert sich dieses Dublett, das sich nach zweiminütigem Erhitzen auf 150°C in ein breites Signal ohne Feinstruktur umwandelt. Da nach Einengen der Lösung im Vakuum nur 14n zurückblieb, ist eine Komplexierung von 14n mit 18 zu 14m anzunehmen.



14m wurde daraufhin in HMPT hergestellt und nach Abkühlen der Lösung mit Natriumhydrid deprotoniert. Während 14n schon nach 30 Minuten vollständig deprotoniert war, dauerte die quantitative Herstellung des Salzes 15m eine Stunde.

Die Ergebnisse der Alkylierungen der Acetophenonenolate 15 sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Tabelle 6 enthält die Ausbeuteverhältnisse der Umsetzung der Acetonenolate 17 mit Dimethylsulfat.

Tabelle 5 Ausbeuteverhältnisse (Q_0/Q_C) der Alkylierungen von 2-substituierten Acetophenonen-
enolaten 15a-g mit DMS in HMPT und charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Produkte
(CDCl_3)



X	Q_0/Q_C	$\delta\text{-OCH}_3$	$\delta\text{-CH=}$	$\delta\text{-CHCH}_3$	$\delta\text{-CHCH}_3$	Aufarbeitung
a MeS	>30	3.76(3H, s)	5.82(1H, s)	-	-	A
b EtS	>30	3.68(3H, s)	5.88(1H, s)	-	-	A
c PhS	>30	3.60(3H, s)	5.98(1H, s)	1.43(3H, d)	4.62(1H, q)	A
d MeS(O)	Reduktion zu <u>10a</u>					A
e PhS(O)	10.2 ± 0.5	3.75(3H, s)	5.82(1H, s)	1.71(6H, s) ^a	-	A
f 4-MePhS(O) ₂	0.8 ± 0.2	3.52(3H, s)	6.11(1H, s)	1.56(3H, d)	5.22(1H, q)	A
g MeS(O) ₂	0.7 ± 0.2	3.74(3H, s)	5.95(1H, s)	1.78(3H, d)	5.00(1H, q)	A
h PhS(O) ₂	0.6 ± 0.2	3.45(3H, s)	6.02(1H, s)	1.56(3H, d)	5.14(1H, q)	A
i Me ₂ S ⁺ b, c	<0.05	-	-	1.97(3H, d)	5.74(1H, q)	B
j Me ₂ S ⁺ (O) ^{b, c}	<0.05	-	-	2.01(3H, d)	5.40 + 5.57(1H, q)	B

Tabelle 5 (Fortsetzung)

X	Q_0/Q_G	$\delta\text{-OCH}_3$	$\delta\text{-CH=}$	$\delta\text{-CHOH}_3$	$\delta\text{-CHOH}_3$	Aufarbeitung
k Ph(Me)S ⁺	0.2	3.68(3H, s)	6.00(1H, s)	1.88(3H, d)	5.30(1H, q)	B
l Et ₂ S ⁺	2.0	3.66(3H, s)	5.90(1H, s)	1.88(3H, d)	5.30(1H, q)	B
m Ph ₂ P(O)+ P(NMe ₂) ₃	5.5±0.2	3.25(3H, s)	5.62(4H, d)	1.55(3H, dd)	5.50(1H, m)	A
n Ph ₂ P(O)	3.1±0.2	3.25(3H, s)	5.62(1H, d)	1.55(3H, dd)	5.50(1H, m)	A
o Me ₃ P ⁺ b	<0.05	-	-	1.88(3H, dd)	4.80(1H, m)	B
p Ph ₃ P ⁺ b	>30	4.00(3H, s)	5.30(1H, d)	-	-	B, C
q N ₂ ⁺ d	>30	-	-	-	-	

a) Zweifache C-Alkylierung

b) In CF₃COOH gemessen

c) Die Alkylierung mit Trimethylxoniumtetrafluoroborat brachte das gleiche Ergebnis.

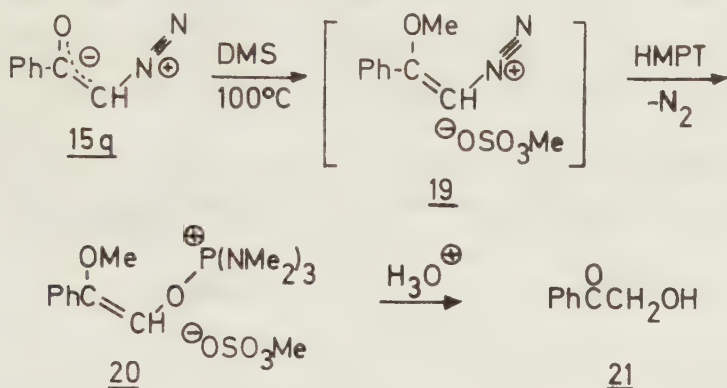
d) Die Alkylierung mit Dimethylsulfat geht erst bei 110°C langsam vonstatten (s.Text).

Tabelle 6 Ausbeuteverhältnisse (Q_O/Q_C) der Alkylierungen von substituierten Aceton-
enolaten 17a-f mit DMS in HMPT und charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten (CDCl_3).



X	Q_O/Q_C	$\delta\text{-OCH}_3$	$\delta\text{-CH=}$	$\delta\text{-CHCH}_3$	$\delta\text{-CHCH}_3$	Aufarbeitung
a MeS	2.0 ± 0.2	$3.65(3\text{H}, \text{s})$	$5.05(1\text{H}, \text{s})$	$1.45(3\text{H}, \text{d})$	$3.48(1\text{H}, \text{q})$	D
b PhS	>30	$3.64(3\text{H}, \text{s})$	$5.13(1\text{H}, \text{s})$	-	-	A
c PhS(O)	>30	$3.60(3\text{H}, \text{s})$	$5.47(1\text{H}, \text{s})$	-	-	A
d 4-MePhS(O) ₂	1.2 ± 0.05	$3.61(3\text{H}, \text{s})$	$5.57(1\text{H}, \text{s})$	$1.29(3\text{H}, \text{d})$	$3.90(1\text{H}, \text{q})$	A
e PhS(O) ₂	1.3 ± 0.05	$3.64(3\text{H}, \text{s})$	$5.60(1\text{H}, \text{s})$	$1.42(3\text{H}, \text{d})$	$4.20(1\text{H}, \text{q})$	A
f Ph ₃ P ⁺	>30	$3.66(3\text{H}, \text{s})$	$5.47(1\text{H}, \text{s})$	-	-	B, C

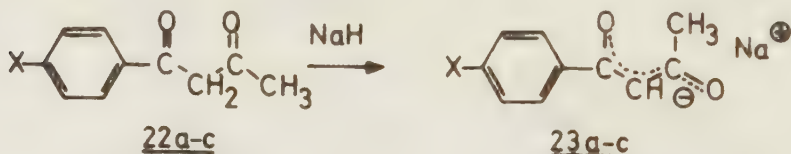
Diazoacetophenon (15q) reagierte bei Raumtemperatur nicht mit Dimethylsulfat. Wurde die Reaktionsmischung erhitzt, so entwickelte sich erst bei 100-110°C Stickstoff. Nach vier Stunden war die Gasentwicklung beendet und nach Hydrolyse wurde 21 isoliert.



Da ohne Zusatz von Dimethylsulfat unter sonst gleichen Bedingungen die Zersetzung von 15q erst bei 170°C einsetzte und zu einem nicht näher definierten Produktgemisch führte, kann primäre O-Alkylierung von 15q zu 19 angenommen werden. In 19 kann der Stickstoff nucleophil durch das Lösungsmittel HMPT verdrängt werden. Das dabei entstandene Phosphoniumsalz 20 ließ sich mit Ether ausfällen und lieferte nach saurer Hydrolyse 21 (vergl. Lit.⁷⁹). Bott²⁹⁷ zeigte, daß Diazoessigester mit Triethyloxoniumhexachloroantimonat ebenfalls am Sauerstoffatom alkyliert wird.

1.2.1.5 Alkylierung der Natriumenolate 4'-substituierter Benzoylacetone

Das Benzoylacetone 22a konnte durch Friedel-Crafts-Acylierung von Thioanisol mit Acetylchlorid und anschließende Kondensation des Ketons mit Essigester gewonnen werden. Durch Oxidation mit 3-Chlorperbenzoesäure wurde 22a in 22b und 22c übergeführt.



X

a, MeS

b, MeS(O)

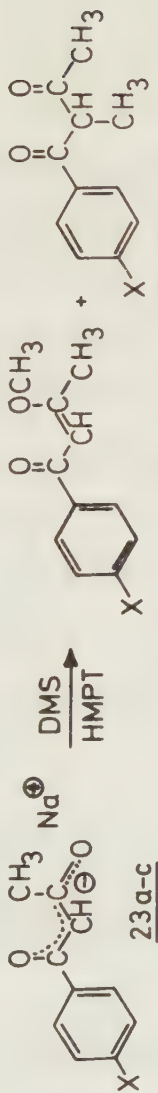
c, MeS(O)₂

Die Alkylierungsergebnisse der Salze 23a-c sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

1.2.1.6 Alkylierung von Carbonsäurederivaten

Bei der Alkylierung der Natriumsalze der Carbonsäurederivate 24 wurde nur C-Alkylierung beobachtet. In Tabelle 8 sind die untersuchten Verbindungen und charakteristische ¹H-NMR-Daten zusammengestellt.

Tabelle 7 Ausbeuteverhältnisse (Q_O/Q_C) der Alkylierungen von 4-substituierten Benzoyl-acetonanionen 23a-c mit DMS in HMPT und charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Produkte (CDCl_3 , Aufarbeitung A)



X	Q_O/Q_C	δ -OCH ₃	δ -CH=	δ -CHCH ₃	δ -CHCH ₃
a MeS	6.8 $\pm$ 0.1	3.68(3H, s)	E 6.10(1H, s) ^a Z 5.50(1H, s)	1.20(3H, d)	4.96(1H, q)
b MeS(O)	>30	3.80(3H, s)	6.16(1H, s)	-	-
c MeS(O) ₂	2.5 $\pm$ 0.1	3.80(3H, s)	E 6.12(1H, s) ^b Z 5.72(1H, s)	1.29(3H, d)	5.00(1H, q)

a) E/Z = 18

b) E/Z = 10

Tabelle 8 Zusammenfassung der Alkylierungen der Natriumenolate von verschiedenen substituierten Carbonsäurederivaten 24 mit Dimethylsulfat in HMPT und charakteristische ^1H -NMR-Daten der C-alkylierten Produkte (CDCl_3)

Edukt	$\delta\text{-CH}_3$	$\delta\text{-CHCH}_3$	Aufarbeit.
a $\text{MeSCH}_2\text{CO}_2\text{Me}^{80}$	1.44(3H, d)	3.37(1H, q)	A, D
b $(\text{MeS})_2\text{CHCO}_2\text{Me}$	1.78(3H, s)	-	A
c $\text{PhSCH}_2\text{CO}_2\text{Me}^{81}$	1.48(6H, s) ^a	-	A
d $\text{PhS(O)CH}_2\text{CO}_2\text{Me}^{82}$	1.36(3H, d)	3.50(1H, q)	A
e $\text{PhS(O)}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$	1.56(6H, s) ^a	-	A
f $\text{Me}_2\text{S}^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me Br}^-^{65}$	1.95(6H, s) ^a	-	B
g $(\text{EtO})_2\text{P(O)CH}_2\text{CO}_2\text{Me}^{83}$	1.45(6H, d) ^a	-	A
h $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et Br}^-^{84}$	1.80(3H, dd) ^b	5.00(1H, dq)	B
i $\text{CH}_3\text{C(O)SPh}^{85}$	Zersetzung		A
j $\text{PhCH}_2\text{C(O)SMe}^{86}$	1.60(6H, s) ^a	-	A
k $\text{PhSCH}_2\text{C(O)NEt}_2^{87}$	1.49(3H, d)	3.95(1H, q)	A
l $\text{PhSCH}_2\text{C(O)SMe}$	1.51(6H, s) ^a	-	A
m $\text{EtO}_2\text{CCH(SPh)CO}_2\text{Et}^{88}$	1.63(3H, s)	-	A
n $\text{EtO}_2\text{CCH}_2\text{C(O)SPh}^{89}$	1.47(6H, s) ^a	-	A
o $\text{MeCH}_2\text{C(O)P(O)(OEt)}_2^{90}$	Zersetzung		A, D

a) zweifache C-Alkylierung

b) in CF_3COOH gemessen

1.2.2 Verbesserung der Herstellung von 2-Aryl- und 2-Alkylthio-1-oxoverbindungen

Die Herstellung von 2-Arylthio- oder 2-Alkylthio-Carbonylverbindungen aus 2-Chlor(Brom)-carbonylverbindungen und Natrium-

thiolaten ist eine häufig angewandte Methode^{59,60,64,73,76}. Dabei werden die Komponenten zusammengegeben und anschließend 1 - 2 Stunden lang erhitzt. Andererseits ist bekannt^{91,92}, daß 2-Chlor- und 2-Arylthiocarbonylverbindungen durch Thiolatanionen zu den unsubstituierten Verbindungen reduziert werden können. Es wurde nun festgestellt, daß die Ausbeute zum Teil erheblich gesteigert werden konnte, wenn die Reaktionsansätze nicht erhitzt, sondern nur eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und bei der anschließenden Aufarbeitung mit Wasser salzfrei gewaschen wurden. Tabelle 9 zeigt die Vorteile der neuen Variante.

Tabelle 9 Ausbeutevergleiche bei verschiedenen Sulfidherstellungen

Verbindung	Ausbeute/Lit.		neue Variante
<u>14a</u> $\text{PhC(O)CH}_2\text{SMe}$	85%	59	83%
<u>14b</u> $\text{PhC(O)CH}_2\text{SEt}$	85%	59	85%
<u>16a</u> $\text{MeC(O)CH}_2\text{SMe}$	54%	73	75%
<u>14c</u> $\text{PhC(O)CH}_2\text{SPh}$	20% ^a	60	60% (90%) ^b
<u>16b</u> $\text{MeC(O)CH}_2\text{SPh}$	71% ^c	76	85%
<u>24m</u> $(\text{EtO}_2\text{C})_2\text{CHSPh}$	- ^d		40%

a) Lit. ohne Ausbeuteangabe

b) Produkt kristallisiert nach Ethanolzusatz und kann ohne Destillation in 90% Ausbeute gewonnen werden!

c) Vor der Destillation quantitativ⁷⁶

d) Man isoliert nur Diphenyldisulfid.

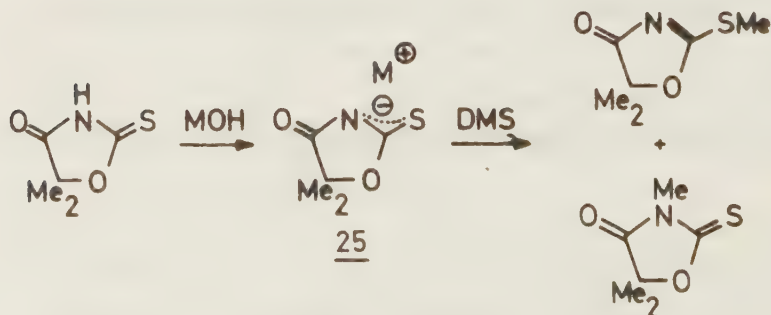
2 Thioamidatanionen

2.1 Literaturübersicht

Während zahlreiche Alkylierungen von Carbonsäureamidationen bekannt sind - Alkalimetallsalze liefern vorwiegend die N-alkylierten Produkte⁹³⁻⁹⁵, Silbersalze ergeben teilweise oder ausschließlich die Imidsäureester^{95,96} - werden Thioamidatanionen in der Literatur weniger häufig behandelt. Sie werden in der Regel am Schwefel alkyliert^{93,97,98}. Ausnahmen werden in zwei Fällen beobachtet:

1) Wenn die Alkylierungsmittel nach S_N1 reagieren, entstehen die N-alkylierten Thioamide⁹⁹⁻¹⁰¹; da Walter et al.¹⁰² experimentell einen primären Angriff des Alkylierungsmittels am Schwefelatom nachweisen konnten, ist die N-Alkylierung auf thermodynamische Produktkontrolle¹⁰³ zurückzuführen.

2) Bei N-Acylthioamidatanionen wird neben der S-Alkylierung auch N-Alkylierung gefunden¹⁰⁴⁻¹⁰⁸. Zum Beispiel finden Davies et al.¹⁰⁴ bei Thiooxazolidonsalzen 25 je nach Kation, Basenkonzentration und Lösungsmittel zwischen 18 und 49% Alkylierung am Stickstoffatom.



Im Fall des Thiophthalimids wird bei der Alkylierung des Natriumsalzes nur Reaktion am Stickstoff gefunden¹⁰⁸.

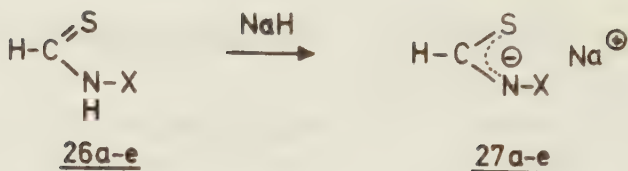
Umsetzungen von Thioamiden mit Diazomethan führen zu S-Methylierungen; bei N-Acylthioamiden wird auch hier Zunahme der N-Methylierung beobachtet¹⁰⁹⁻¹¹⁷. Bei diesen Umsetzungen wird oft über Mehrfachmethylierung berichtet, da mit Diazomethan im Überschuß gearbeitet worden ist^{110,112,113}. Mitunter sind die Ausbeuten schlecht, wenn äquimolare Mengen eingesetzt worden sind^{111,115}. Bei der Diskussion der Produktverteilung ist im übrigen zu berücksichtigen, daß Methylierungen mit Diazomethan nicht ohne weiteres mit den einfachen Reaktionen der Thioamidatanionen mit Alkylierungsmitteln verglichen werden können^{118,119}. Angesichts der unübersichtlichen Literaturangaben erschien es wünschenswert die Alkylierung von Thioamidatanionen unter Standardbedingungen zu untersuchen. Werden N-Acylthioamidatsalze wirklich immer am Stickstoff alkyliert? Welche Substituenten am Thioamid-C-atom begünstigen die Alkylierung am Stickstoffatom?

2.2 Eigene Ergebnisse

2.2.1 Offenkettige Thioamidatanionen

2.2.1.1 Alkylierung der Salze N-substituierter Thioformamide

Aus den Thioformamiden 26 konnten in HMPT rasch und einfach die Salze 27 hergestellt werden.



- X
- a, Ph(Me)N¹²⁰
- b, H¹²¹
- c, 4-MeOC₆H₄¹²²
- d, Ph¹²³
- e, 4-EtO₂C₆H₄

27f wurde durch Kondensation des Natriumsalzes des Urethans 28 mit dem Thionester 29 hergestellt.

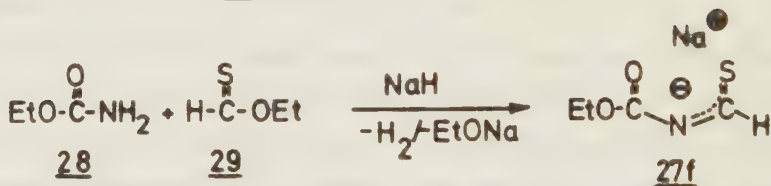
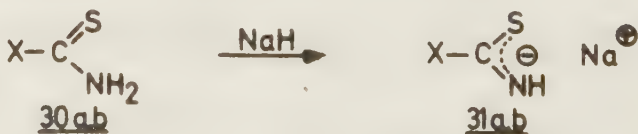


Tabelle 10 enthält die Alkylierungsergebnisse. Zum Teil wurden die Alkylierungen in kleinen Ansätzen in deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt.

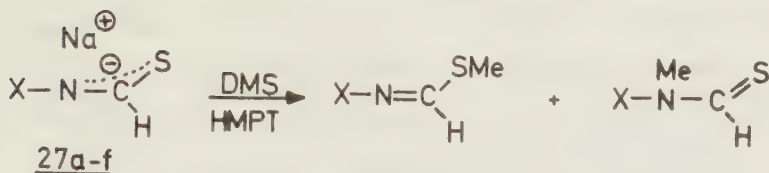
2.2.1.2 Alkylierung der Salze N-unsubstituierter Thioamide

Zusätzlich zum Thioformamid (26b) wurden die Thioamide 30 in die Salze 31 übergeführt und diese alkyliert (s. Tabelle 11).



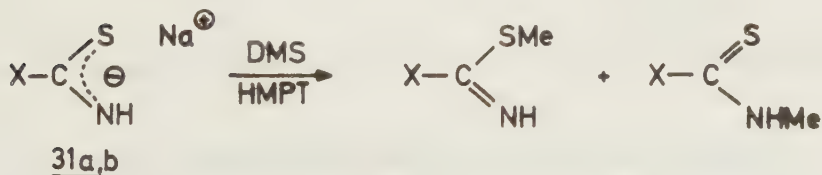
- X
- a, Ph
- b, EtO₂C¹²⁴

Tabelle 10 Alkylierungsergebnisse (Q_S/Q_N) der Thioamidatsalze 27a-f mit DMS in $[D_6]$ DMSO und $[D_{18}]$ HMPT und charakteristische 1H -NMR-Daten der Produkte ($CDCl_3$, wenn nicht Aufarbeitung E)



X	Q_S/Q_N	δ -SCH ₃	δ -NCH ₃	Aufarb.	Lösghsm.
a Ph(Me)N	>30	2.25+2.33 (3H, ss)	-	A	
b H	>30	2.50 (3H, s)	-	E	HMPT
	>30	2.16 (3H, s)	-	E	DMSO
c 4-MeOC ₆ H ₄	>30	2.44 (3H, s)	-	A	
d Ph	>30	2.42 (3H, s)	-	A	
e 4-EtO ₂ CC ₆ H ₄	>30	2.38 (3H, s)	-	A	
f EtO ₂ C	9.4±0.2	2.60+2.29 (3H, ss)	3.22 (3H, s)	E	HMPT
	1.3±0.2	2.58+2.23 (3H, ss)	3.20 (3H, s)	E	DMSO

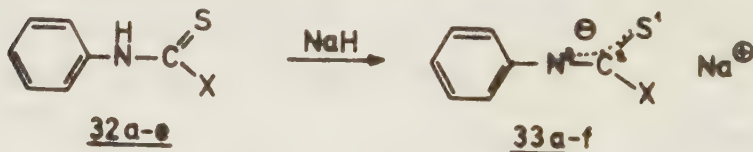
Tabelle 11 Alkylierungsergebnisse (Q_S/Q_N) der Thioamidatsalze 31a,b mit DMS in $[D_6]$ DMSO und $[D_{18}]$ HMPT und charakteristische 1H -NMR-Daten der Produkte (Aufarbeitung E)



X	Q_S/Q_N	δ -SCH ₃	δ -NCH ₃	Lösghsm.
a Ph	>30	2.16 (3H, s)	-	HMPT
b EtO ₂ C	>30	2.38+2.42 (3H, ss)	-	HMPT
	3.1±0.2	2.32+2.42 (3H, ss)	3.49 (3H, s)	DMSO

2.2.1.3 Alkylierung der Natriumsalze C-substituierter Thioformanilidderivate

Zum Studium des Substituenteneinflusses in 2-Stellung auf das Verhalten der Thioamidatanionen wurden die Thioformanilid-derivate 32 mit Natriumhydrid in die Salze 33 übergeführt und der Dipol 33f hergestellt und diese Verbindungen der Alkylierung mit Dimethylsulfat unterworfen.



X

a, PhNH

b, Me

c, $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})$ ¹²⁵

d, EtO_2C ¹²⁶

e, NC⁻¹²⁶

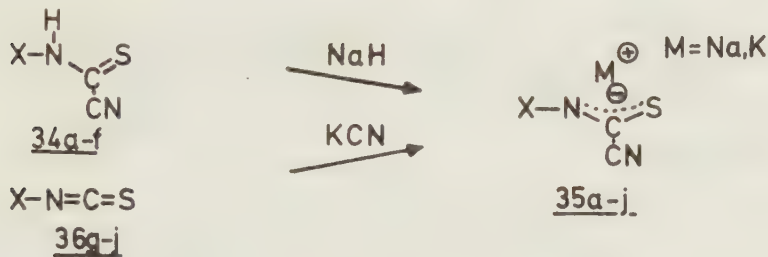
f, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}^+$ ¹²⁷

Die Alkylierungsergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

2.2.1.4 Alkylierung von Thiooxamsäurenitrilsalzen

Nachdem sich bei der Alkylierung des Salzes 33e 15% N-Alkylierung nachweisen ließen, war es interessant inwieweit andere Substituenten am Stickstoffatom die N-Alkylierung begünstigen. Es wurden deshalb die Thiooxalsäurenitrilderivate 34a-f durch Anlagerung des Cyanidions an die entsprechenden Senföle her-

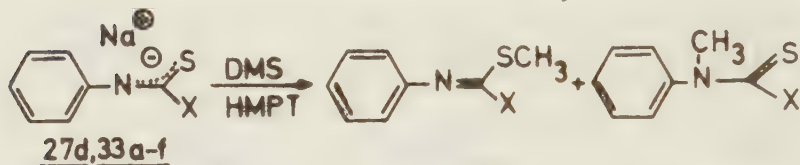
gestellt. Die Umsetzung mit Natriumhydrid führte innerhalb weniger Minuten zu den Salzen 35a-f; die Salze 35g-j wurden direkt durch Reaktion der Senföle 36g-j mit Kaliumcyanid in HMPT hergestellt.



- X
- a, Me¹²⁸
 - b, 4-Me₂NC₆H₄¹²⁹
 - c, 4-MeOC₆H₄¹²⁹
 - d, 4-MeC₆H₄¹²⁹
 - e, 4-ClC₆H₄¹³⁰
 - f, 4-EtO₂CC₆H₄
 - g, PhO₂C¹³¹
 - h, EtO₂C¹³²
 - i, 4-MeOC₆H₄C(O)¹³³
 - j, PhC(O)¹³²

Die Ausbeuteverhältnisse der Alkylierungen der Salze 35a-j mit Dimethylsulfat in HMPT sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

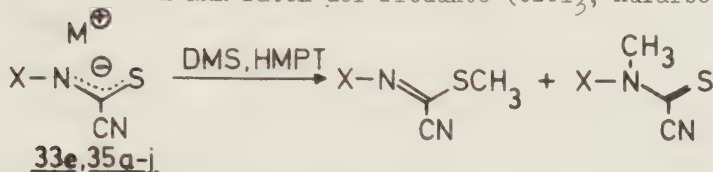
Tabelle 12 Ausbeuteverhältnisse (Q_S/Q_N) der Alkylierungen von Salzen der 2-substituierten Thioformanilidderivate 27d und 33a-f mit DMS in HMPT und charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Produkte (CDCl_3).



X	Q_S/Q_N	$\delta\text{-SCH}_3$	$\delta\text{-NCH}_3$	Aufarb.
33a PhNH	>30	2.23(3H, s)	-	A
b Me	>30	2.35(3H, s)	-	A
27d H	>30	2.42(3H, s)	-	A
33c $(\text{EtO})_2\text{P}(0)$	>30	2.42(3H, s)	-	A
d EtO_2C	10.5 ± 0.2	2.38(3H, s)	3.62(3H, s)	A
e NC-	5.9 ± 0.1	2.49+ 2.60(3H, ss)	3.65(3H, s)	A
f $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}^+$	$>7^a$	2.70(3H, s)	3.40(3H, s)	B

a) dieser Wert ist mit großer Unsicherheit behaftet, da Zersetzung stattfand.

Tabelle 13 Ausbeuteverhältnisse (Q_S/Q_N) der Alkylierungen von N-substituierten Thiooxamidsäurenitrilsalzen 33e und 35a-j mit DMS in HMPT und charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Produkte (CDCl_3 , Aufarbeitung A)



X	Q_S/Q_N	$\delta\text{-SCH}_3$	$\delta\text{-NCH}_3$
35a Me	0.8 ± 0.2	$2.40+2.74(3\text{H, ss})$	$3.62(3\text{H, s})$
b 4-Me ₂ NC ₆ H ₄	>30	$2.53+2.66(3\text{H, ss})$	-
c 4-MeOC ₆ H ₄	>30	$2.53+2.66(3\text{H, ss})$	$3.50(3\text{H, s})$
d 4-MeC ₆ H ₄	18 ± 1	$2.50+2.56(3\text{H, ss})$	$3.50(3\text{H, s})$
33e Ph	5.9 ± 0.1	$2.49+2.60(3\text{H, ss})$	$3.65(3\text{H, s})$
35e 4-ClC ₆ H ₄	13 ± 1	$2.60+2.72(3\text{H, ss})$	$3.44(3\text{H, s})$
f 4-EtO ₂ CC ₆ H ₄	>30	$2.60+2.73(3\text{H, ss})$	$3.73(3\text{H, s})$
g PhO ₂ C	$>30^a$	$2.42+2.60(3\text{H, ss})$	-
h EtO ₂ C	$>10^a$	$2.56(3\text{H, s})$	$3.28(3\text{H, s})$
i 4-MeOC ₆ H ₄ CO	$>15^{a, b}$	$2.40+2.60(3\text{H, ss})$	$3.50(3\text{H, s})$
j PhCO	>30	$2.55+2.60(3\text{H, ss})$	-

a) Unsichere Werte, da auch Zersetzung eintritt.

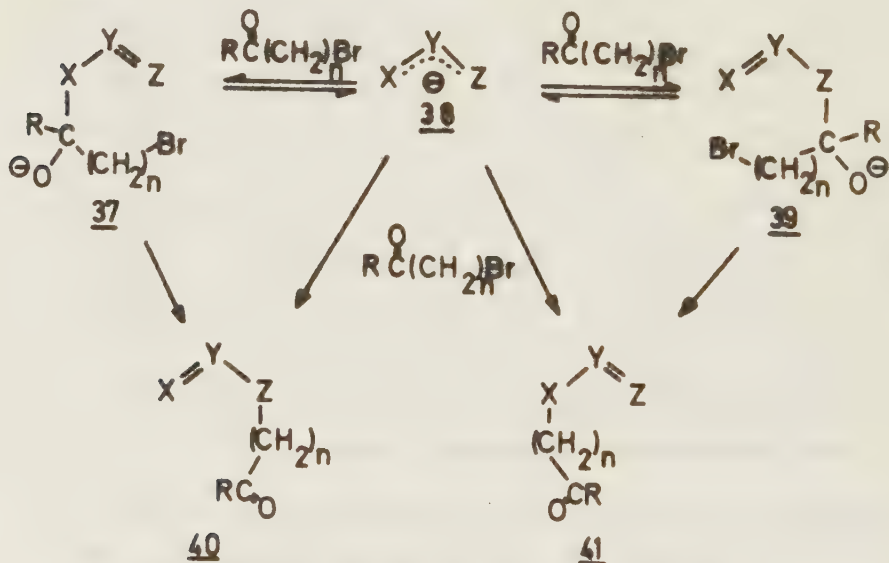
b) Man beobachtet auch 20% O-Alkylierung.

Tabelle 14 Ausbeuteverhältnisse der Alkylierung der Salze 33e und 35c, f mit Fluorsulfonsäuremethylester in HMPT ($^1\text{H-NMR}$ -Daten s. Tabelle 13, Aufarbeitung A)

X	Q_S/Q_N	
35c 4-MeOC ₆ H ₄	>10	Teilweise wurde kein N-alkyliertes
33e Ph	>27	Produkt gefunden
35f 4-EtO ₂ CC ₆ H ₄	>14	

2.2.1.5 Versuche über die "Vororientierung" von Elektrophilen bei der Alkylierung von ambifunktionellen Anionen

Alkylierungsmittel wie Phenacylbromid oder 3-Brompropionsäureester haben - bedingt durch die Carbonylgruppe - zwei elektrophile Zentren. Im folgenden Schema sind die daraus resultierenden Möglichkeiten der Reaktion mit ambifunktionellen Anionen angegeben.



Ohne "Vororientierung" der Reaktionspartner muß das Produktverhältnis 40/41 näherungsweise dem Alkylierungsergebnis mit Ethylbromid entsprechen. Sind die Zentren X und Z des ambifunktionellen Anions nicht gleich, so wird im Falle einer "Vororientierung" des Nucleophils zum Elektrophil im Sinne der Zwischenstufen 37 oder 39 das Produktverhältnis 40/41 geändert. Bei der Verwendung von Enolaten zur Untersuchung einer der-

artigen "Vororientierung" zeigte sich bei der Umsetzung mit Halogencarbonylverbindungen die Umprotonierung als Hauptreaktion; d.h. die Alkylierungsmittel sind in diesem Fall zu stark CH-acid. Die schwächer basischen Thioamidatanionen sollten damit eher für diese Untersuchungen geeignet sein. Die Natriumthioamidate 33e und 35b,c,e,f wurden unter Standardbedingungen mit Ethylbromid, Phenacylbromid und 3-Brompropionsäuremethylester umgesetzt (Ausbeuteverhältnisse s. Tabelle 15).

In Abbildung 1 sind die Alkylierungsergebnisse gegen die σ -Werte der para-Substituenten für fünf verschiedene Alkylierungsmittel aufgetragen.

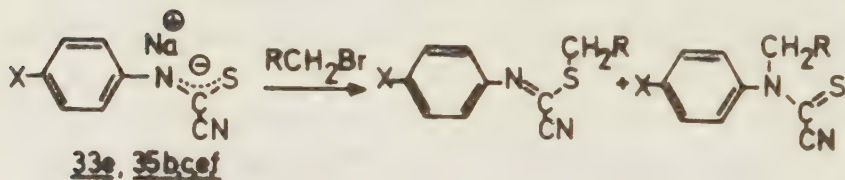
Die Ergebnisse sollen in Kapitel C diskutiert werden.

2.2.2 Cyclische Thioamidatanionen

2.2.2.1 Alkylierung von cyclischen Thioamidatsalzen

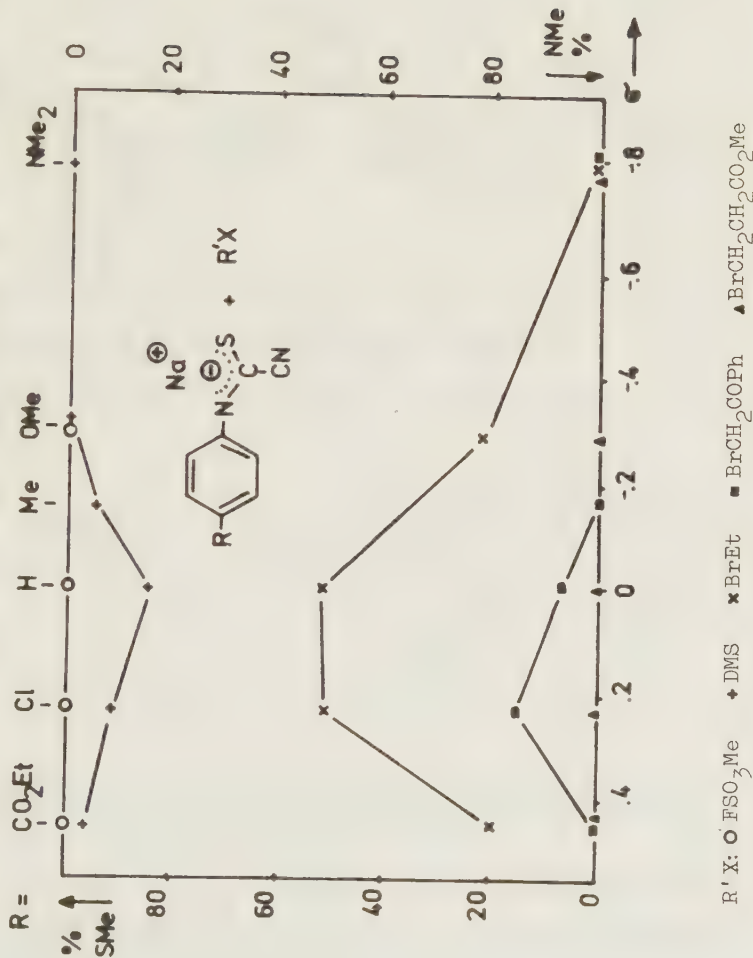
Die größtenteils käuflichen Thioamide 42 wurden mit Natriumhydrid in die Salze 43 übergeführt und diese in HMPT mit Dimethylsulfat alkyliert. 42c wurde durch Beschwefelung mit Phosphorpentasulfid hergestellt¹³⁴. Bei der Deprotonierung von 42a muß streng darauf geachtet werden, daß kein Natriumhydrid im Überschuß vorhanden ist. Es erwies sich, daß das Natriumsalz des S-methylierten Produkts durch Natriummethosulfat alkyliert wird. Ein Ansatz mit 1.1 Äquivalenten Natriumhydrid und 0.7 Äquivalenten Dimethylsulfat lieferte neben dem S-alkylierten Produkt wenig zweifach alkyliertes Produkt. Die Alkylierungsergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 15 Ausbeuteverhältnisse (Q_S/Q_N) der Alkylierungen von 4-substituierten Thiooxanilsäurenitrilsalzen 33e und 35b,c,e,f mit Ethylbromid, Phenacylbromid und 3-Brompropionsäuremethylester in HMPT und charakteristische ^1H -NMR-Daten der Produkte (CDCl_3 , Aufarbeitung A)



	X	Q_S/Q_N	$\delta\text{-SCH}_2\text{R}$	$\delta\text{-NCH}_2\text{R}$
R=CH ₃				
35b	Me ₂ N	<0.02	-	3.20+3.26(2H, qq)
c	MeO	0.3±0.05	2.64(2H, q)	3.18(2H, q)
33e	H	0.9±0.05	2.62(2H, q)	3.16(2H, q)
35e	Cl	1.5±0.05	2.66(2H, q)	3.20(2H, q)
f	EtO ₂ C	0.2±0.05	2.64(2H, q)	3.20(2H, q)
R=COPh				
35c	MeO	<0.02	-	4.52(2H, s)
33e	H	0.05±0.05	3.74(2H, s)	4.53(2H, s)
35e	Cl	0.15±0.05	3.74(2H, s)	4.77(2H, s)
	EtO ₂ C	<0.02	-	4.83(2H, s)
R=CH ₂ CO ₂ Me				
35c	MeO	<0.02	-	3.40(2H, t)
33e	H	<0.02	-	3.44(2H, t)
35e	Cl	<0.02	-	3.45(2H, t)
f	EtO ₂ C	<0.02	-	3.48(2H, t)

Abbildung 1 Produktverteilung bei verschiedenen Alkylierungen von Thiooxanilsäurenitril-
salzen 32e, 32b-f aufgetragen gegen die σ -Werte der para-Substituenten.



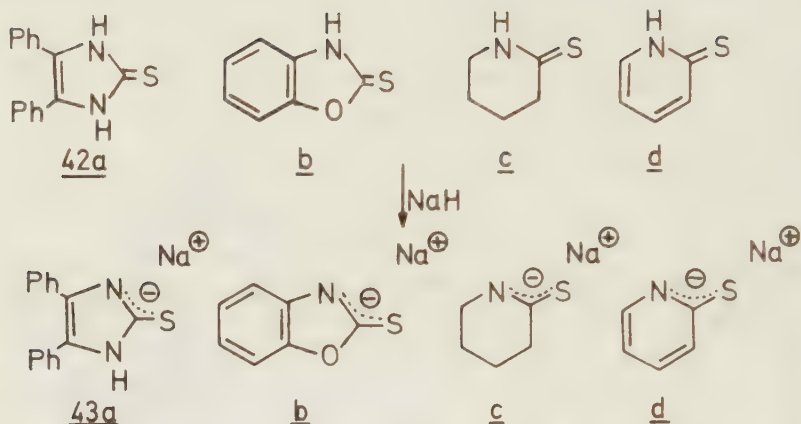


Tabelle 16 Produktverhältnisse (Q_S/Q_N) bei den Alkylierungen von Natriumthioamidaten 43a-d mit DMS in HMPT und charakteristische ^1H -NMR-Daten der Produkte (a CDCl_3 , b $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, Aufarbeitung A)

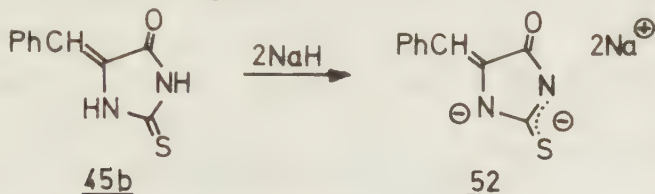
Salz	Q_S/Q_N	$\delta\text{-SCH}_3$	$\delta\text{-NCH}_3$
43a	>30	2.60(3H,s) ^b	-
b	13 ± 1	2.70(3H,s) ^b	3.60(3H,s)
c	>30	2.20(3H,s) ^a	-
d	>30	2.68(3H,s) ^a	-

2.2.2.2 Alkylierungen von cyclischen N-Acylthioamidaten

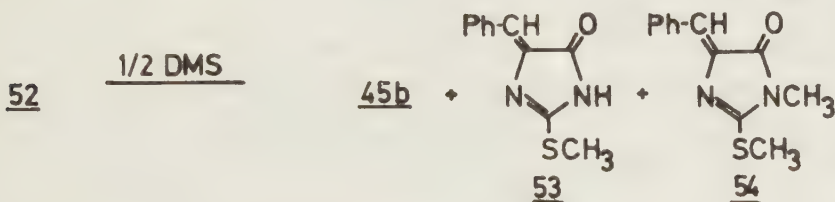
In Tabelle 18 sind die untersuchten Thioamide aufgeführt. Sie wurden nach Umsetzung mit Natriumhydrid mit Dimethylsulfat alkyliert. Hatte das Thioamid mehrere acide Wasserstoffatome, so wurde wieder darauf geachtet, daß bei der Deprotonierung nur 1 Äquivalent Natriumhydrid eingesetzt wurde (Alkylierungsergebnisse s. Tabelle 19 Seite 43).

2.2.2.3 Alkylierung des Dinatriumsalzes von 45b

Das Thioamid 45b wird bei Raumtemperatur mit 2 Äquivalenten Natriumhydrid innerhalb 2 Stunden quantitativ in 52 übergeführt. Das Salz 52 kann als N-akzeptor- und C-donorsubstituiertes Thioamidatanion aufgefaßt werden.



Bei der Umsetzung mit 1 Äquivalent Dimethylsulfat entsteht das zweifach alkylierte Produkt 54. Mit einem halben Äquivalent Dimethylsulfat werden 45b, 53 und 54 im Mengenverhältnis 30:40:30 isoliert.



Die ¹H-NMR-Daten sind aus Tabelle 17 ersichtlich.

Tabelle 17 ¹H-NMR-Daten von 45b, 53 und 54 ([D₆]DMSO)

	δ-SCH ₃	δ-NCH ₃	δ-CH=	δ-Ph
<u>45b</u>	-	-	6.48(1H, s)	7.42(3H, m)+7.78(2H, m)
<u>53</u>	2.72(3H, s)	-	6.99(1H, s)	7.44(3H, m)+8.19(2H, m)
<u>54</u>	2.70(3H, s)	3.10(3H, s)	6.86(1H, s)	7.45(3H, m)+8.25(2H, m)

Tabelle 18 Untersuchte N-Acylthioamide

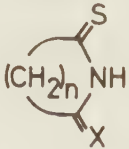
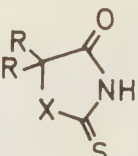
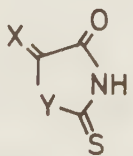
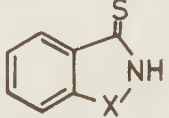
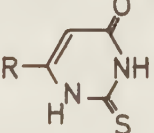
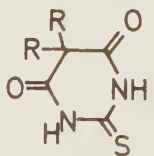
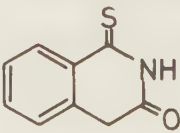
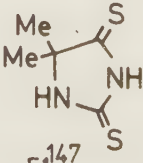
 <u>44 a-d</u>	a¹³⁵ b¹³⁵ c¹³⁵ d¹³⁵	X O S O S	n 2 2 3 3
 <u>45 a-d</u>	a b¹³⁶ c¹⁰⁴ d	X NH NAc O S	R H H CH₃ H
 <u>46 a-d</u>	a¹³⁷ b¹³⁸ c¹³⁹ d¹⁴⁰	X O PhCH 4-ClC₆H₄CH PhCH	Y NH NH NH S
 <u>47 a-c</u>	a¹⁴¹ b¹⁴² c¹⁴³	X SO₂ CO CS	
 <u>48 a,b</u>	a b¹⁴⁴	R H Ph	
 <u>49 a,b</u>	a b¹⁴⁵	R H Et	
 <u>50</u>¹⁴⁶	 <u>51</u>¹⁴⁷		

Tabelle 19 Ausbeuteverhältnisse (Q_S/Q_N) der Alkylierungen der Natriumsalze der Thioamide 44 - 51 mit DMS in HMPT und charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Produkte (CDCl_3 oder a) [D_6] DMSO)

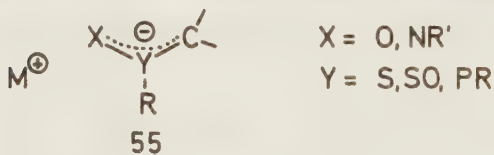
Thioamid	Q_S/Q_N	$\delta\text{-SCH}_3$	$\delta\text{-NCH}_3$	Aufarbeitung
44a	<0.02	-	3.29(3H,s)	A
b	<0.02	-	3.25(3H,s)	A
c	0.1 ± 0.05	2.32(3H,s)	3.60(3H,s)	A
d	Zersetzung			A
45a	0.08 ± 0.05	2.56(3H,s)	3.24(3H,s)	A
b	<0.02	-	3.30(3H,s)	A
c	0.32 ± 0.02	2.66(3H,s)	3.30(3H,s)	A
d	0.08 ± 0.02	2.75(3H,s)	3.40(3H,s)	A
46a	<0.02	-	3.35(3H,s)	A
b ^a	>30	2.70(3H,s)	-	B
c ^a	>30	2.68(3H,s)	-	B
d ^a	0.1 ± 0.05	2.80(3H,s)	3.53(3H,s)	B
47a	1.7 ± 0.3	2.78(3H,s)	3.33(3H,s)	B
b	<0.02	-	3.58(3H,s)	B
c	<0.02	-	3.88(3H,s)	A
48a ^a	3.2 ± 0.2	2.56(3H,s)	3.50(3H,s)	A
b ^a	5.7 ± 0.2	2.60(3H,s)	3.40(3H,s)	A
49a ^a	14 ± 1	2.48(3H,s)	3.40(3H,s)	A
b	<0.02	-	3.72(3H,s)	A
50 ^a	>30	2.62(3H,s)	-	A
51	<0.02	-	3.58(3H,s)	A

3 Schwefel und Phosphor enthaltende, ambifunktionelle Carbanionen

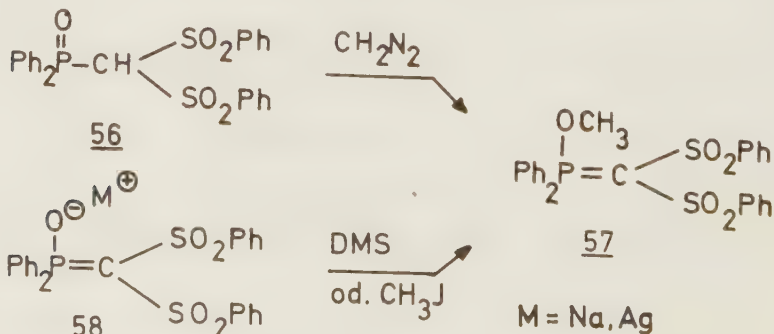
3.1 Literaturübersicht

3.1.1 Alkylierungen

Im Gegensatz zur Vielfalt der Umsetzungen sulfonyl-, sulfinyl- und phosphonylsubstituierter Carbanionen mit Carbonylverbindungen^{61,66,148-155} sind nur relativ wenig Reaktionen mit Alkylierungsmitteln beschrieben¹⁵⁶⁻¹⁷⁴. Obwohl prinzipiell bei den Salzen 55 eine Alkylierung am Heteroatom X (X = Sauerstoff,



Stickstoff) möglich ist, wurde sie nur in einem Fall beobachtet¹⁵⁷. Kolodyazhnyi konnte sowohl aus dem Phosphinoxid 56 mit Diazomethan als auch aus dem Salz 58 mit Methyljodid oder Dimethylsulfat das O-alkylierte Derivat 57 gewinnen.



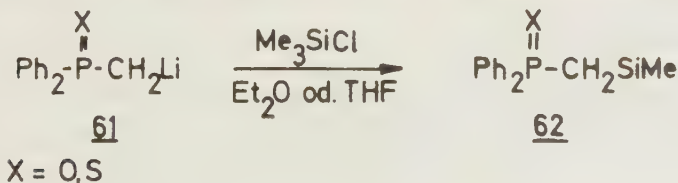
Meistens wurden die Lithiumsalze 55 mit Alkylhalogeniden umgesetzt, seltener die in protischen Lösungsmitteln hergestellten Natriumsalze^{156,158,167,168,171}. Lediglich Entwistle und Johnstone¹⁶¹ setzten zur Alkylierung des Natriumsalzes 59 auch Alkyltosylate ein und erhielten die C-alkylierten Produkte 60.



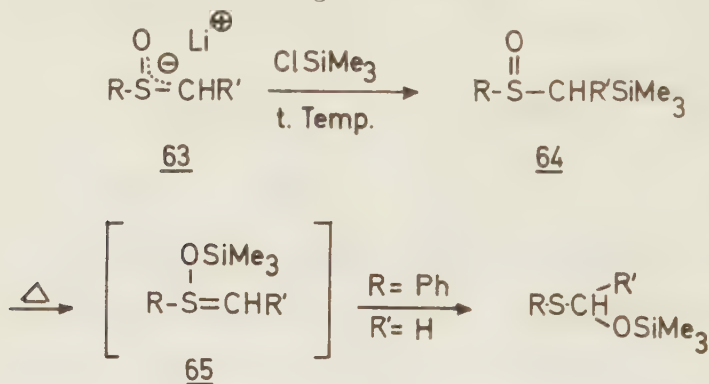
Alkylierungen mit Diazomethan^{173,174} führen ebenfalls nur zu C-alkylierten Produkten.

3.1.2 Silylierungen

Aus zwei Gründen sollte bei den Anionen vom Typ 55 (X=O) eine Silylierung am Sauerstoff begünstigt sein. Die Si-O-Bindungsenergie ist um 84 kJ größer als die Si-C-Bindungsenergie¹⁷⁵. Zusätzlich ist der Angriff am Sauerstoff sterisch begünstigt^{4,37,45,46}. Ein Blick in die Literatur zeigt nur wenig Beispiele, bei denen Salze 55 silyliert werden¹⁷⁶⁻¹⁷⁹. Schott und Golz¹⁷⁷ setzten die Lithiumsalze 61 mit Trimethylchlorsilan um und erhielten in Ether oder Tetrahydrofuran die C-silylierten Produkte 62. Bei der Durchführung der Versuche in HMPT isolierten sie geringe Mengen Triphenylphosphinoxid und protoniertes 61.



Die Sulfoxidanionen 63 ergeben bei tiefen Temperaturen (kinetische Produktkontrolle) die C-silylierten Derivate 64, die sich bei etwa 60°C in die O-silylierten Ylide 65 umlagern und anschließend weiterreagieren^{178,179}.



Der Versuch, das Natriumsalz 59 in Dimethylsulfoxid zu silylieren¹⁷⁸, scheiterte an der Reaktion des Trimethylchlorsilans mit dem Lösungsmittel.

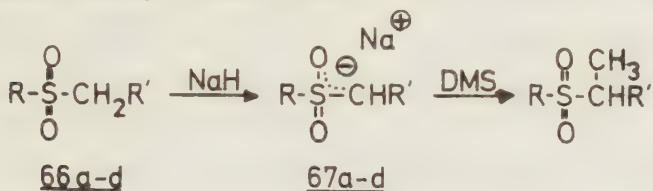
Da erfolgreiche Silylierungen der Anionen 55 nur mit Lithiumsalzen beschrieben sind (C-Silylierung), war es interessant zu erfahren, ob bei der Umsetzung der Natriumsalze in HMPT mit Trimethylchlorsilan eventuell O-Silylierung auftritt. Ferner sollte untersucht werden, ob die Alkylierung der Natriumsalze 55 mit Dimethylsulfat unter Standardbedingungen zu einer Reaktion am Heteroatom X führt.

3.2. Eigene Ergebnisse

3.2.1 Sulfonylsubstituierte Carbanionen

Die Herstellung der Sulfone 66 erfolgte nach den Angaben der

Literatur. Die Deprotonierung zu den Salzen 67 mit Natriumhydrid war nach höchstens einer halben Stunde vollständig. Die Umsetzung von 67 mit Dimethylsulfat in HMPT bewirkte nur C-Alkylierung (vergl. Tabelle 20).



	R	R'
a ¹⁸⁰	Ph	Ph
b ¹⁸¹	Ph	CN
c ¹⁸¹	4-MeC ₆ H ₄	CN
d ¹⁸²	PhCH ₂	S(O) ₂ CH ₂ Ph

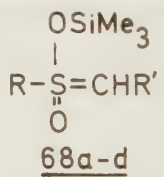
Tabelle 20 ¹H-NMR-Daten der Produkte bei der Umsetzung von 67a,b,d mit Dimethylsulfat in HMPT (CDCl₃, Aufarbeitung A)

R	R'	δ-CHCH ₃	δ-CHCH ₃
a Ph	Ph	1.80(3H,d)	4.26(1H,q)
b Ph	CN	1.58(3H,d)	4.20(1H,q)
d PhCH ₂	S(O) ₂ CH ₂ Ph	1.54(3H,d)	4.30(1H,q)

Die Aufarbeitung der Ansätze, die bei der Umsetzung von 67 mit Trimethylchlorsilan erhalten wurden, gestaltete sich schwierig, da das ausgefallene Natriumchlorid so feinkristallin war, daß die Lösung nicht abgesaugt werden konnte. Da angenommen werden darf, daß im Fall einer C-Silylierung von 67 die Produkte si-

cher nicht hydrolysieren¹⁸³, während die O-silylierten Produkte durch Wasser gespalten werden sollten, müßten nach Hydrolyse neben eventueller C-Silylierung die Edukte 66 gefunden werden. Nach Zugabe des Trimethylchlorsilans entfärbten sich die gelben bis braunen Lösungen der Salze 67 sehr rasch. Die Reaktionslösungen wurden direkt ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht, (s. Tabellen 21 und 22), wobei sich zeigte, daß nur O-silylierte Produkte gebildet worden waren (vergl. Schema rechte Seite). In Abbildung 2 sind die so erhaltenen ¹H-NMR-Spektren von 66a, 67a und 68 dargestellt. Das Spektrum von 68a zeigt eine geringe Menge Edukt 66a und Hexamethyldisiloxan, was durch Hydrolyse erklärt werden muß. Nach der hydrolytischen Aufarbeitung wurde quantitativ das Edukt 66a zurückgewonnen. Das Schwefelylid 68a setzte sich nach Zugabe von Benzaldehyd in ausgezeichneten Ausbeuten zum Vinylsulfon 69 um. Da eine Umlagerung eines C-silylierten Produktes in 68a ausgeschlossen werden kann¹⁸³, muß der Angriff des Silylierungsmittels am Sauerstoffatom stattgefunden haben.

Tabelle 21 ¹H-NMR-Daten von 68a-d (HMPT)



R	R'	$\delta\text{-CH=}$	$\delta\text{-Si(CH}_3)_3$	$\delta(\text{R/R}')$
a Ph	Ph	5.13(1H,s)	0.34(9H,s)	7.48(10H,m)
b Ph	CN	5.38(1H,s)	0.31(9H,s)	7.58(5H,m)
c 4-MeC ₆ H ₄	CN	5.37(1H,s)	0.33(9H,s)	7.61(4H,m) ^a
d PhCH ₂	S(O) ₂ CH ₂ Ph	5.82(1H,s)	0.20(9H,s)	7.44(10H,s), 7.26(2H,s), 5.05(2H,s)

a) Das Signal für die CH₃-Gruppe ist durch HMPT verdeckt.

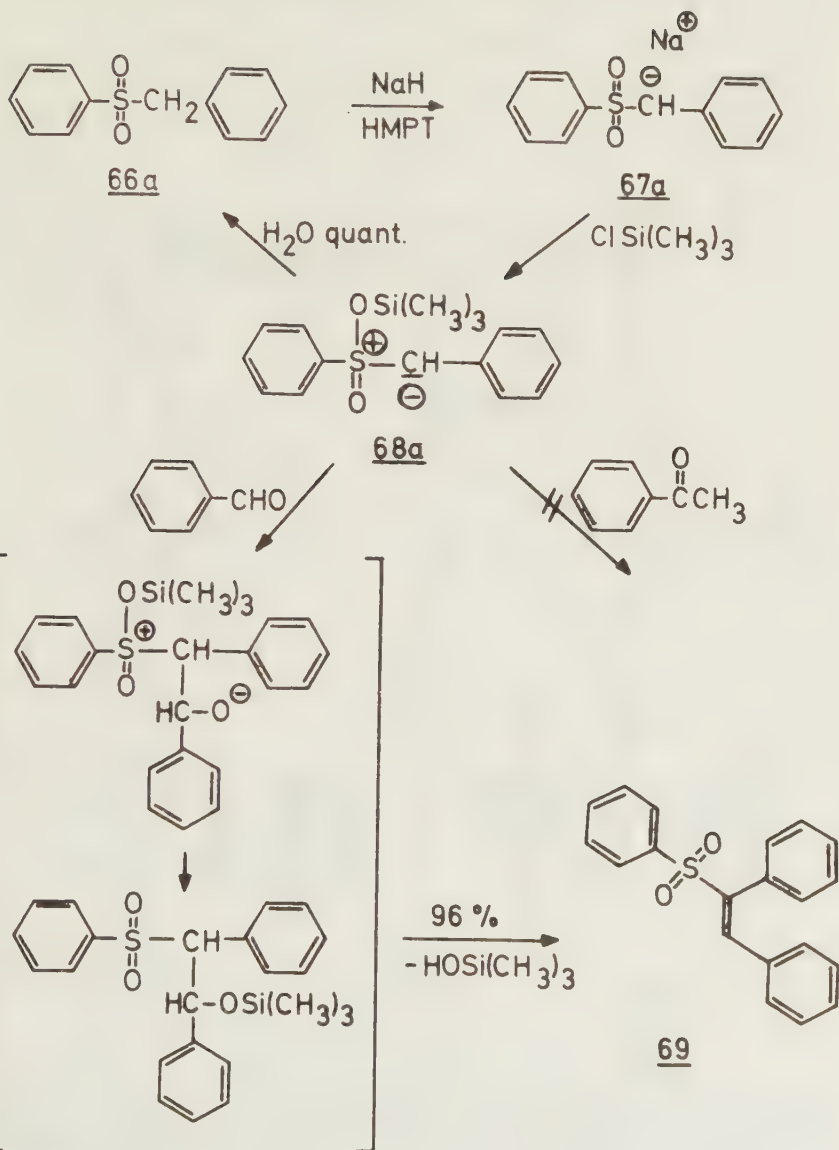
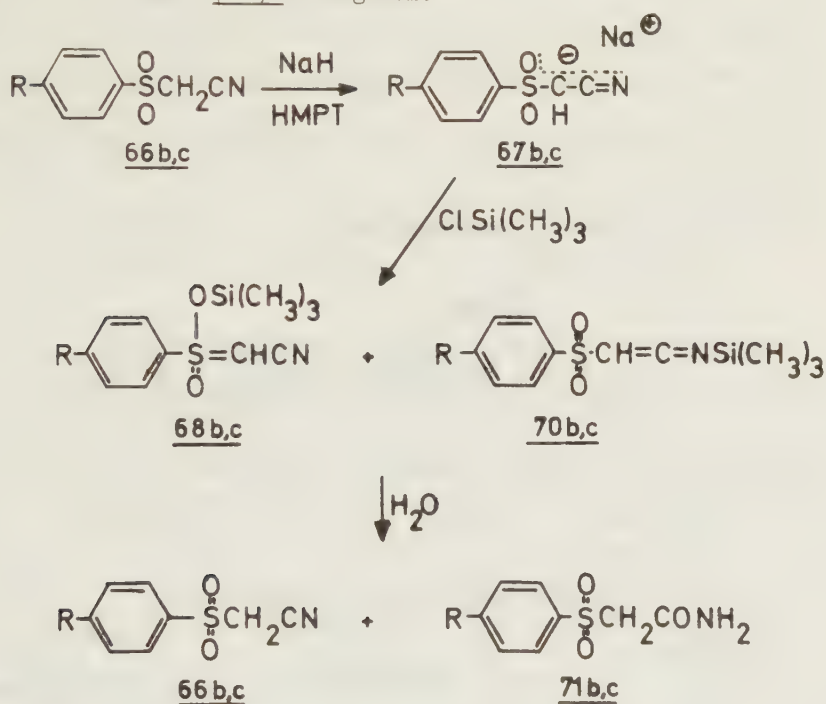


Abbildung 2 ^1H -NMR-Spektren von 66a, 67a und 68a.



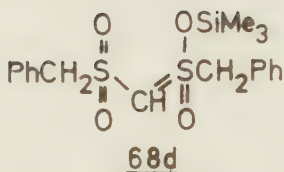
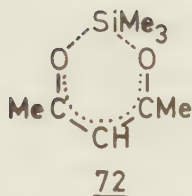
a) Hexamethyldisiloxan

Die Silylierung der Natriumsalze der Sulfonylacetonitrile 66b,c führte zu Produktgemischen (O- und N-Silylderivate 68b,c und 70b,c). Bei der Hydrolyse wurde aus 68b,c das Edukt zurückgebildet, während die Ketimine 70b,c mit Wasser in die entsprechenden Acetamide 71b,c übergehen.



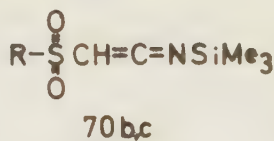
	R	$Q_{\text{O}}/Q_{\text{N}}$
67b	H	1.1
67c	Me	1.3

Das Natriumsalz des Disulfons 66d ergab ebenfalls O-Silylierung (Bildung von 68d). Während die Trimethylsilylgruppe in 72 zwischen den Sauerstoffatomen fluktuiert¹⁸⁴, handelt es sich



bei 68d um eine fixierte Struktur, wie die Methylenprotonensignale des ^1H -NMR-Spektrums in HMPT bei $\delta=5.05$ und 7.26 ppm zeigen.

Tabelle 22 ^1H -NMR-Daten der N-silylierten Ketimine 70b,c (HMPT)

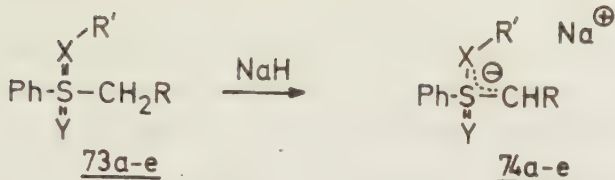


R	δ -CH=	δ -Si($\underline{\text{CH}}_3$) ₃	δ -Ph
b Ph	6.30(1H,s)	0.68(9H,s)	7.58(5H,m)
c 4-MeC ₆ H ₄	6.28(1H,s)	0.66(9H,s)	7.60(4H,m) ^a

a) Das Signal für die $\underline{\text{CH}}_3$ -Gruppe ist durch HMPT verdeckt.

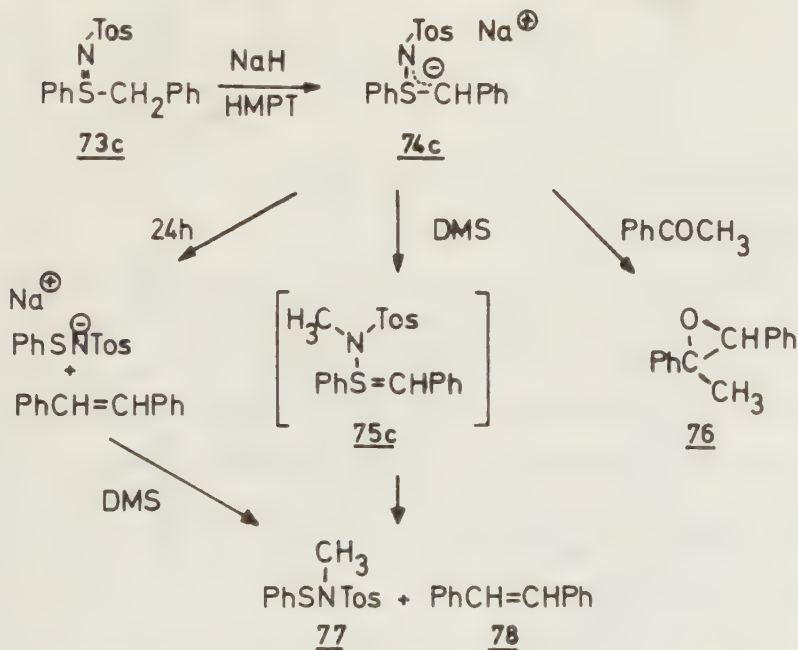
3.2.2 Weitere schwefelsubstituierte Carbanionen

Auch Sulfinyl-, Sulfinimyl- und Sulfoximinylreste stabilisieren Carbanionen, wobei sich ambifunktionelle Systeme ausbilden. Der Versuch, Benzylphenylsulfoxid (73a) mit Natriumhydrid in HMPT in das Salz 74a zu überführen, scheiterte daran, daß Natriumhydrid ab 100°C das Lösungsmittel zersetzte¹⁸⁵. Deshalb wurde zur Deprotonierung von 73a Kalium-tert.-Butylat und n-Butyllithium gemeinsam eingesetzt. Hierbei entsteht das Kaliumsalz von 73a und Lithiumbutylat¹⁸⁶.



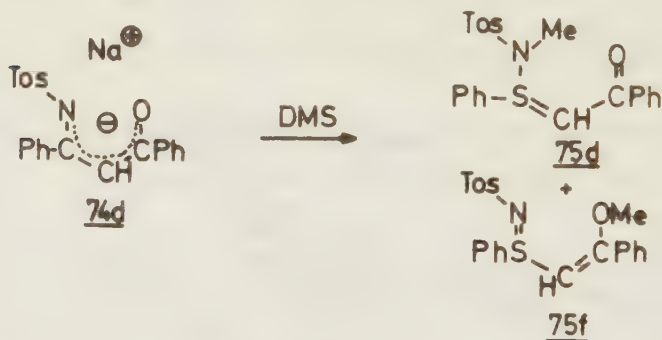
	X	Y	R	R'
a ¹⁸⁷	O	-	Ph	-
b ¹⁸⁸	O	-	CN	-
c ¹⁸⁹	N	-	Ph	Tos
d	N	-	C(O)Ph	Tos
e	N	O	Ph	Tos

Bei der Alkylierung von 74a,b wurde nur C-Alkylierung, bei der der Salze 74c-e auch Reaktion am Stickstoff gefunden.



Da die Umsetzung von 74c mit Acetophenon das Epoxid 76 mit 80% Ausbeute ergab (Gesamtreaktionszeit 1 Stunde, vergl. auch

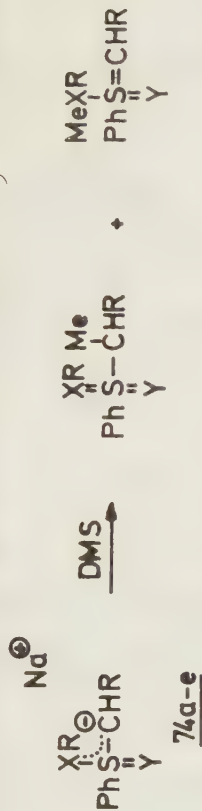
Lit.¹⁹⁰), konnte sichergestellt werden, daß die Bildung von 77 und 78 bei gleichen zeitlichen Gegebenheiten durch die Alkylierung mit Dimethylsulfat von 74c über das Ylid 75c verlaufen mußte. Das Salz 74c zersetzte sich innerhalb 24 Stunden vollständig. Die Umsetzung des Salzes 74d mit Dimethylsulfat ergab den Vinylether 75f und das Ylid 75d (Verhältnis 57:43).



Die Produktverhältnisse und ¹H-NMR-Daten sind in Tabelle 23 zusammengefaßt.

Die Untersuchung der Silylierung bei Sulfoxidanionen ist sehr problematisch. Brook und Mitarbeiter¹⁷⁸ zeigten, daß Silylmethylsulfoxide nicht hydrolysebeständig sind und daß ab 60°C eine rasche C/O-Umlagerung möglich ist. Deshalb wurde nur das Sulfoxidanion 74b silyliert um herauszufinden, ob hier, wie bei 66b,c beschrieben, auch Stickstoffsilylierung stattfindet. Nach hydrolytischer Aufarbeitung wurde jedoch immer quantitativ das Edukt 73b zurückgewonnen.

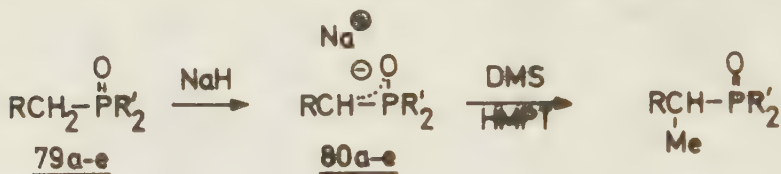
Tabelle 23 Alkylierungsergebnisse bei der Umsetzung der Salze 74a-e mit DMS in HMPT und charakteristische ^1H -NMR-Daten der Produkte (CDCl_3 , Aufarbeitung A).



	$\delta\text{-CHCH}_3$	$\delta\text{-CHCH}_3$	$\delta\text{-NCH}_3$	$\delta\text{-CH=}$	$\delta\text{-OCH}_3$	$\delta\text{-CH=}$
a nur C	1.68(3H, d)	3.80(1H, q)	-	-	-	-
b nur C	1.50(3H, d)	3.66+3.70 (1H, qq)	-	-	-	-
c nur N (<u>75c</u>)	-	-	Zersetzung zu <u>78</u>			
d $Q_O/Q_N=1.3\pm 0.3$ (<u>75f/75d</u>)	-	-	2.50+2.58 (3H, ss)	5.80(1H, s)	3.58(3H, s)	5.70(1H, s)
e $Q_N/Q_O=4\pm 0.5$	1.80(3H, d)	4.70(1H, q)	Zersetzung zu <u>78</u>			

3.2.3 Phosponylsubstituierte Carbanionen

Die Herstellung der Phosponylverbindungen 79 erfolgte nach den Angaben der Literatur. Die Deprotonierung von 79 zu 80 mit Natriumhydrid ging zum Teil sehr langsam vonstatten und erforderte erhöhte Temperaturen. Die Umsetzung der Salze 80 mit Dimethylsulfat in HMPT ergab nur C-Alkylierung (Tabelle 24).

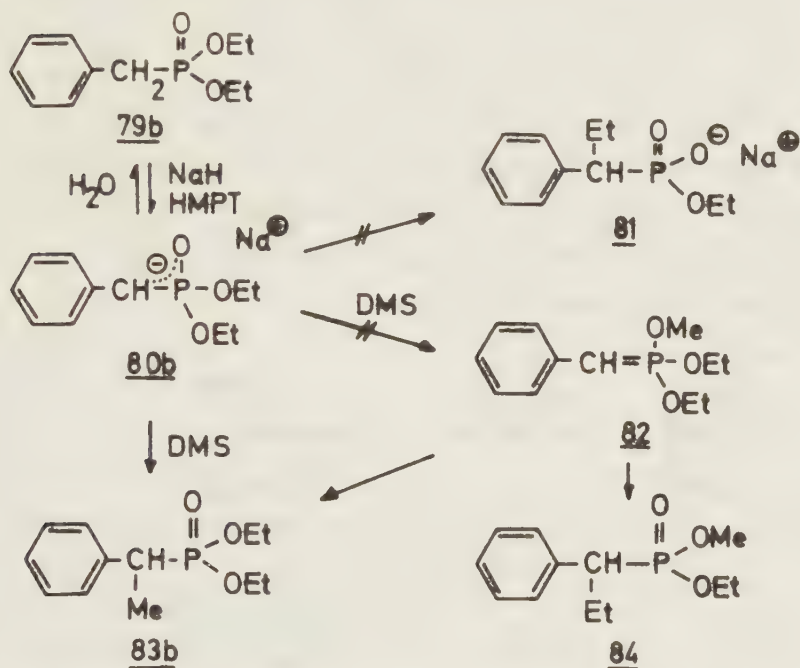


	R	R'	Reaktionszeit in h/ Reaktionstemperatur in °C
a ¹⁹¹	Ph	OMe	20/40
b ¹⁹²	Ph	OEt	20/40
c ¹⁵⁶	Ph	Ph	16/60
d ¹⁹³	NC-	OEt	0.1/20
e ¹⁹⁴	NC-	Ph	0.3/20

Tabelle 24 ¹H-NMR-Daten der Produkte bei der Umsetzung von 80a-e mit DMS in HMPT (CDCl₃, Aufarbeitung A).

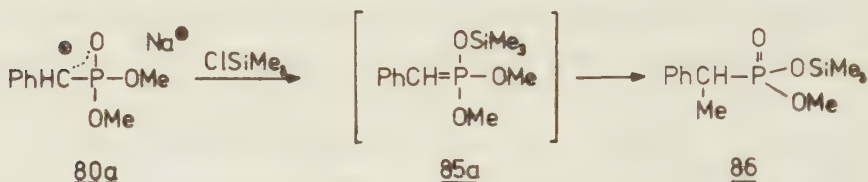
	R	R'	$\delta\text{-CHCH}_3$	$\delta\text{-CHCH}_3$
a	Ph	OMe	1.54(3H,dd)	nicht erkennbar
b	Ph	OEt	1.47(3H,dd)	nicht erkennbar
c	Ph	Ph	1.50(3H,dd)	3.60(1H,m)
d	NC-	OEt	1.52(3H,dd)	3.42(1H,m)
e	NC-	Ph	1.51(3H,dd)	3.50(1H,m)

Die Tatsache, daß 80b bei der Hydrolyse in 79b übergeht, und daß die Alkylierung von 80b mit Dimethylsulfat ausschließlich zu 83b führt, zeigt, daß 83b nicht über die primäre Bildung von 82 entstanden sein kann. Die Umlagerung von 82 müßte nämlich neben 83b das ethylierte Produkt 84 liefern.



Bei der Silylierung von 80 ergaben sich die bei den Sulfonen beschriebenen Schwierigkeiten. Bei den Phosphonylverbindungen 79 sind die C-silylierten Produkte hydrolysestabil¹⁷⁸, so daß im Falle der Reaktion am Sauerstoff mit Wasser die Edukte erhalten werden. Die Reaktionslösungen wurden nach Zugabe des Trimethylchlorsilans direkt ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht.

Die Silylierung von 80a führte zu 86, wobei 85 als Zwischenprodukt anzunehmen ist. 70 konnte jedoch nicht mit Benzaldehyd abgefangen werden.



Bei der Silylierung von 80d wurde eine derartige Umlagerung nicht gefunden. Das Ylid 85d ist offenbar durch die Cyangruppe ausreichend stabilisiert, so daß die Triebkraft für eine Umlagerung fehlt. In Tabelle 25 sind ^1H -NMR-Daten der Ylide 85c-e und von 86 zusammengestellt.

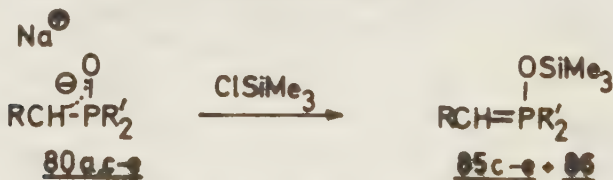


Tabelle 25 ^1H -NMR-Daten von 85c-e (Aufarbeitung E) und 86 (CDCl_3 , Aufarbeitung C)

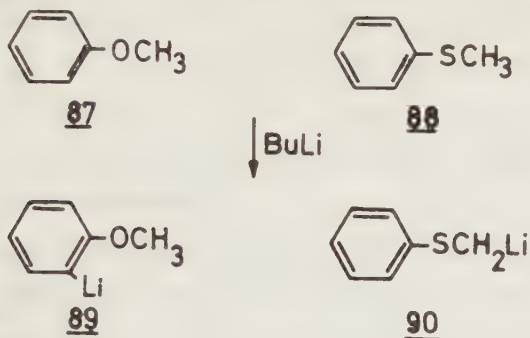
	R	R'	$\delta\text{-CH=}$	$\delta\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$	$\delta\text{-R/R'}$
85c	Ph	Ph	4.82(1H, d, 11Hz)	0.18(9H, s)	7.58(15H, m, Ph)
d	NC-	OEt	3.84(1H, d, 10.5Hz)	0.14(9H, s)	4.10(4H, m, CH_2CH_3), 1.40(6H, t, CH_2CH_3)
e	NC-	Ph	4.70(1H, d, 12Hz)	0.22(9H, s)	7.70(10H, m, Ph)
86	Ph	OMe	nicht erkennbar	0.18(9H, s)	7.21(5H, m, Ph), 3.63(3H, d, OCH_3), 1.50(3H, dd, $-\text{CHCH}_3$)

C) Diskussion

1 Enolate

1.1 Arylthio- und alkylthiosubstituierte Enolatanionen

Gilman und Webb¹⁹⁵ zeigten durch die Umsetzung von 87 und 88 mit Butyllithium zu 89 einerseits und zum Carbanion 90 andererseits, daß Schwefel anionstabilisierende Eigenschaften besitzt.



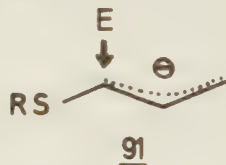
Diese Entdeckung bewirkte eine intensive Beschäftigung mit den Bindungsverhältnissen bei Thioethern und deren Anionen. Die Anionstabilisierung wurde zunächst mit einer Akzeptorfunktion der freien d-Orbitale des Schwefels erklärt¹⁹⁶⁻²⁰³. In jüngerer Zeit wurde über rechnerische²⁰⁴ und experimentelle Ergebnisse²⁰⁵ die Beteiligung von d-Orbitalen bei der Stabilisierung von Carbanionen ausgeschlossen. Auch für ungeladene, schwefelhaltige Moleküle spielen die d-Orbitale - abgesehen von gespannten, energiereichen²⁰⁶ oder angeregten^{207,208} Verbindungen - keine Rolle^{209,210}. Die anionstabilisierende Wirkung des Schwefels muß deshalb mit dessen hoher Polarisierbarkeit erklärt werden^{204,205,211-213}.

Andererseits fungieren Alkylthioester in Carbeniumionen²¹⁴,

Chinodimethanen^{215,216} und bei dipolaren Cycloadditionen²¹⁷ als Elektronendonoren. Der σ -Wert für die Methylthiogruppe beträgt 0.00²¹⁸ und läßt somit eine Mittelstellung erwarten.

Schwefelsubstituierte Allylanionen 91²¹⁹⁻²²⁵ werden aufgrund ihres Reaktionsverhaltens nach dem Allopolarisierungsprinzip als akzeptorsubstituiert angesehen¹⁸.

Nachdem Enolate durch das Sauerstoffatom gegenüber Allylanionen bereits stabilisiert sind, erhebt sich die Frage, welche Rolle der Schwefel nun übernimmt.



Ein Vergleich mit anderen Substituenten¹⁸ gibt keine eindeutige Auskunft: Nach dem Substituenteneffekt bei 2-substituierten Acetophenonenolaten ist der Methylthioest zwischen die Methoxygruppe ($Q_O/Q_C=20$) und die Dimethylaminogruppe ($Q_O/Q_C=30$) einzuordnen. Das Ausbeuteverhältnis des 4'-Methylthiopropiophenonenolats ($Q_O/Q_C=7.5$) liegt zwischen den Werten für die unsubstituierte ($Q_O/Q_C=4.9$) und für die 4-cyansubstituierte Verbindung ($Q_O/Q_C=19.1$), so daß auf eine Akzeptorfunktion des Schwefels zu schließen ist.

Um eine weitere Aussage zu erhalten, wurden die Ladungsverteilungen in den schwefelsubstituierten Enolatanionen mit HMO-Rechnungen bestimmt.

Ein einfach gebundenes Schwefelatom kann innerhalb der HMO-Theorie auf verschiedene Weise behandelt werden:

- 1) Im Modell von Zahradnik²²⁶ und Mayer²²⁷ wird nur ein p-Orbital pro Schwefelatom berücksichtigt; der Schwefel wird also als Donor behandelt.
- 2) Longuett-Higgins²²⁸ nimmt als Modell für den Schwefel eine etwas gestörte olefinische Doppelbindung²²⁹. Aus dem $3p$ - und den

3d- Orbitalen des Schwefels werden Hybridorbitale gebildet. Zwei dieser Hybridorbitale werden als p-Atomorbitale zur Beschreibung der Doppelbindung verwendet.

3) H.-U. Wagner et al.²³⁰ fanden eine bessere Übereinstimmung der experimentellen Daten einer Reihe schwefelhaltiger Verbindungen mit den berechneten HMO-Übergangsenergien mit ihrem "d-Modell". In diesem Modell werden die Wechselwirkungen der drei zur Molekülebene antisymmetrischen Schwefelorbitale (p_z , d_{xy} , d_{yz}) mit dem π -System in die Rechnung einbezogen (Schwefel als Akzeptor).

In Tabelle 26 sind die gängigen Parameter für zweibindigen Schwefel zusammengestellt.

Tabelle 26 HMO-Parameter für das Schwefelatom

	Zahradnik/Mayer	Longuett-Higgins	Wagner		
S	X	X=X	$3p_z$	$3d_{xz}$	$3d_{yz}$
h_X^a	1.0	0.0	0.7	0.7	0.7
h_{CX}^b	0.7	0.8	0.5	0.5	-0.5
h_{XX}^b	-	1.0	-	-	-

a) $\alpha_X = \alpha_O + h_X \beta_O$ b) $\beta_{CX} = k_{CX} \cdot \beta_O$

Zum Studium des Substituenteneffektes des Schwefels wurden die Berechnungen mit den Parametern von Zahradnik/Mayer und Wagner gewählt. Zur Korrelation mit den Selektivitätsfaktoren $\lg Q_O/Q_C$ können der Polaritätsindex $P = l_O/l_C$ (l_O =Ladung am Enolatsauerstoffatom, l_C =Ladung am C-3), Ladungsdifferenz $\Delta l = l_O - l_C$ ²³¹ oder die relative Ladungsdifferenz $P' = l_O - l_C / l_O + l_C$ eingesetzt werden. Diese Größen sind in Tabelle 27 zusammengestellt; für das "d-Modell" sind nur die P-Werte tabelliert. Abbildung 3 zeigt die

Tabelle 27 Zusammenstellung der Ausbeuteverhältnisse und der berechneten Größen von schwefel-substituierten Enolat anionen

Edukt	Anion	Q_0/Q_C	$\lg Q_0/Q_C$	l_0/l_C	l_0-l_C	P'	l_0/l_C "d-Modell"
(MeS) ₂ CHCO ₂ Me	24b	<0.02		1.56	0.298	0.219	3.23
PhSCH ₂ CONEt ₂	24k	<0.02		2.15	0.442	0.365	2.52
PhSCH ₂ CO ₂ Me	24c	<0.02		2.28	0.463	0.390	2.57
MeSCH ₂ CO ₂ Me	24a	<0.02		2.32	0.472	0.397	2.57
PhCH ₂ COSMe	24j	<0.02		2.43	0.441	0.416	5.58
PhSCH ₂ COSMe	24l	<0.02		2.48	0.492	0.425	4.06
EtO ₂ CCH ₂ COSPh	24n	<0.02		2.52	0.434	0.431	3.56
EtO ₂ CCH(SPh)CO ₂ Et	24m	<0.02		2.83	0.474	0.478	3.03
4-MeSC ₆ H ₄ CH ₂ COSMe	4a	0.7	-0.14	3.08	0.506	0.509	3.17
MeSCH ₂ COSMe	17a	2.0	0.30	3.18	0.562	0.521	2.88
4-MeSC ₆ H ₄ COCH ₂ Ph	13a	5.0	0.70	3.33	0.539	0.538	3.89
4-MeSC ₆ H ₄ COCH ₂ COSMe	23a	6.8	0.83	3.29	0.458	0.534	3.45
4-MeSC ₆ H ₄ COCH ₂ Me	2a	7.5	0.87	3.57	0.591	0.562	5.81
PhSCH ₂ COSMe	17b	>30		3.60	0.551	0.565	3.06
PhCOCH ₂ SPh	16c	>30		5.10	0.676	0.672	3.52
PhCOCH ₂ SMe	16a	>30		5.50	0.682	0.692	3.15

Korrelationen der Selektivitätsfaktoren mit den P-, P'- und den Δl -Werten.

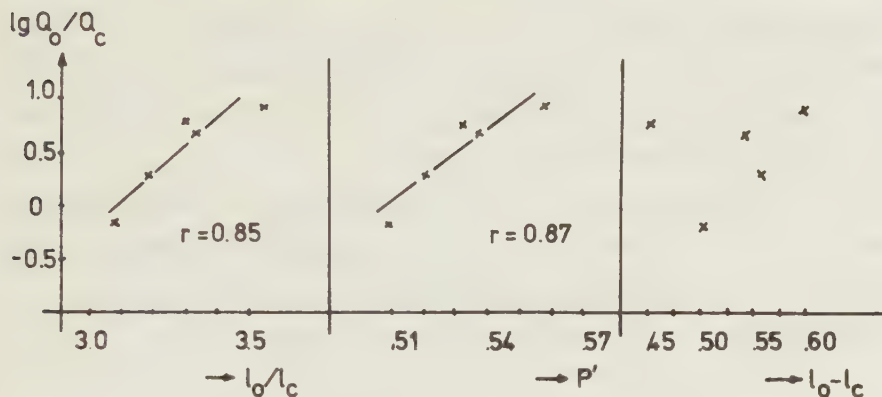


Abbildung 3

Ist das Ausbeuteverhältnis größer als 30 (d.H. C-Alkylierung nicht mehr nachweisbar), so ist bei diesen Verbindungen der l_o/l_c -Wert größer als 3.6 ($P' > 0.565$). Wenn der O-alkylierte Produktanteil unter der Nachweisgrenze liegt, übersteigt der Polari-
tätsindex P den Wert 2.83 ($P' = 0.478$) nicht. Diese Fälle sind in Abbildung 3 nicht enthalten.

Die Ladungsdifferenz Δl ist nicht mit den Ausbeuteverhältnissen korrelierbar. Dies ist dadurch bedingt, daß die Ladungsdifferenz unabhängig vom Substituenten mit größerer Ausdehnung des π -Systems abnimmt.

Die Selektivitätsfaktoren sind gut mit den P- und P'-Werten korrelierbar. Die kleinen Abweichungen von einem linearen Zusammenhang sind verständlich, da in der HMO-Theorie die Moleküle wie in der Gasphase behandelt werden und sterische Effekte unberück-

sichtigt bleiben.

Die mit dem "d-Modell" für in 3-Stellung substituierte Enolat-anionen berechneten P-Werte sind nur bedingt mit den Ausbeute-verhältnissen korrelierbar. Beim Vergleich von Phenylthio- mit Methylthiogruppen sind die Ladungsverhältnisse gegenläufig zu den experimentellen Ergebnissen. Für Substituenten in 2-Stellung sind die berechneten P-Werte unsinnig.

Nach den Rechenergebnissen mit den Parametern von Zahradnik und Mayer - sie lieferten eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment - ist zu schließen, daß Arylthio- und Alkylthioester bei Enolatanionen als Elektronendonoren fungieren.

1.2 Sulfinylsubstituierte Enolate

Die Sulfinylgruppe ist ein Akzeptorrest: Der σ -Wert beträgt 0.49²¹⁸; Dimethylsulfoxid läßt sich bereits mit Natriumhydrid deprotonieren²³²; sulfinylsunstituierte Allylanionen 92 werden in der SO-benachbarten Stellung

alkyliert^{221,233}. Tabelle 28 zeigt die Q_O/Q_C -Werte von unsub-



stituierten und sulfinylsubsti-
tuierten Enolaten und die Voraussage, wie sich Q_O/Q_C nach dem Allopolarisierungsprinzip durch Einführung eines Akzeptorrestes ändern sollte.

Überraschend ist zunächst, daß gegenüber den unsubstituierten Enolatanionen der Q_O/Q_C -Wert immer größer wird. Auch da, wo mehr O-Alkylierung erwartet wird, nimmt im Verhältnis zu anderen akzeptorsubstituierten Enolaten die Enoletherausbeute übermäßig stark zu: Das Produktverhältnis beim Propiophenonenolat

Tabelle 2S Ausbeuteverhältnisse (Q_O/Q_C) von sulfinyl- und un-
substituierten Enolaten und Voraussage der Änderung
von Q_O/Q_C

	Q_O/Q_C		Q_O/Q_C	Voraussage ^a
$\text{PhCOCH}_2\text{CH}_3$	4.9	1b $\text{MeSOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_3$	30	größer
$\text{PhCH}_2\text{COCH}_3$	1.0	3b $\text{MeSOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COCH}_3$	3.0	kleiner
PhCOCH_2Ph	15.0 ^b	12b $\text{MeSOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{Ph}$	30	größer
PhCOCH_3	4.8	14e $\text{PhCOCH}_2\text{SOPh}$	10.2	kleiner
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	1.1	16c $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{SOPh}$	30	kleiner
$\text{PhCOCH}_2\text{COCH}_3$	2.2	22b $\text{MeSOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	30	kleiner

a) Erwartete Änderung von Q_O/Q_C beim Übergang von der unsubstituierten zur sulfinylsubstituierten Verbindung

b) homogene Lösung, halbe Salzkonzentration

($Q_O/Q_C=4.8$) ist beim 4-Cyanpropiophenonenolat ($Q_O/Q_C=19.1$) durch die Nitrilgruppe erhöht. Obwohl der σ -wert²¹⁸ für den Methylsulfinylrest ($\sigma=0.49$) nicht so groß ist wie bei der Nitrilgruppe ($\sigma=0.66$), steigt der Wert Q_O/Q_C beim 4-Methylsulfinylpropiophenonenolat auf über 30 an.

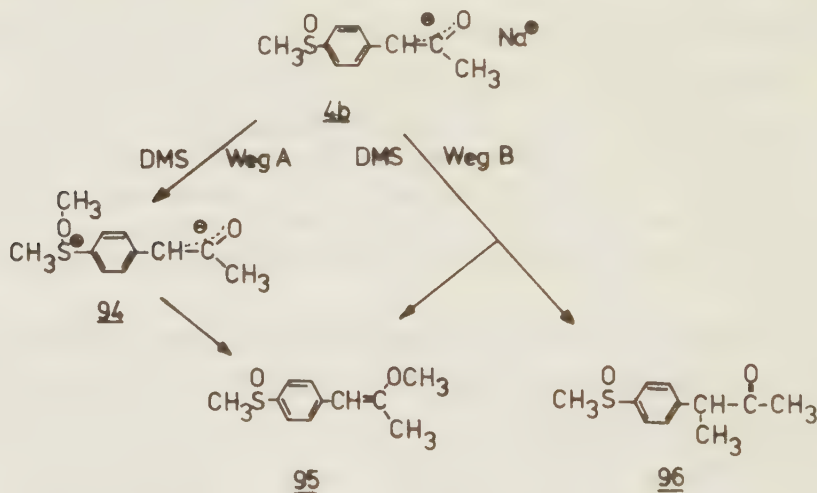
Wie kann man nun diese überraschend hohen Enoletherausbeuten erklären? Nach ESCA-Untersuchungen²³⁴ sind in Sulfoxiden die Grenzstruktur 93a zu 60% und die Grenzstruktur 93b zu 40% an der Beschreibung der Bindungsverhältnisse der SO-Bindung beteiligt.



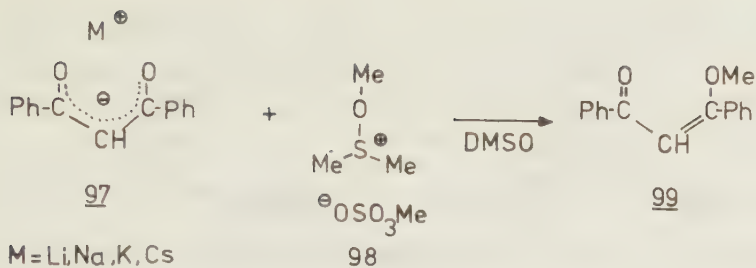
Mit dem relativ hohen Anteil der ionischen Grenzstruktur 93b läßt sich die leichte O-Alkylierung von Sulfoxiden^{235,236} ver-

stehen. Bei der Alkylierung von sulfinylsubstituierten Enolaten muß deshalb auch die Alkylierung am Sauerstoffatom des Sulfoxids in Betracht gezogen werden.

Die Alkylierung von 4b (dieses Beispiel wurde gewählt, da der elektronische Substituenteneffekt bei para-substituierten Phenyl-acetonenolaten gering ist¹⁸) könnte deshalb folgendermaßen ablaufen:



Die Alkylierung des Enolatanteils liefert zu etwa gleichen Anteilen 95 und 96 (Weg B). Außerdem könnte durch Alkylierung des Sulfoxids 94 gebildet werden (Weg A). "Umlagerung" von 94 (in Wirklichkeit dürfte es sich um eine intermolekulare Alkylierung handeln) sollte dann ausschließlich zu 96 führen. Arnett und DePalma²³⁶ haben nämlich gezeigt, daß Benzoylacetophenon-alkali-enolate 97 mit methyliertem Dimethylsulfoxid 98 nur die Enol-ether 99 ergeben.



Nimmt man einmal an, daß Weg A und B gleich schnell verlaufen, so ergibt sich folgende Produktverteilung: 50% des Enolats 4b reagieren über Weg A zum Enolether 95. Über Weg B entstehen etwa 25% 95 und 25% C-alkyliertes Keton 96. Auf diese Weise ist das Produktverhältnis $Q_O/Q_C=3$.

Diese Abschätzung ist natürlich ungenau und in den meisten Fällen muß der Substituenteneffekt berücksichtigt werden. Für eine exakte Vorhersage der Produktverteilung müßten die Ladungen an den Sauerstoffatomen und am Enolatkohlenstoff über ab-initio-Rechnungen bestimmt werden. Außerdem müßten Kriterien dafür gefunden werden, in welchem Maß die Wege A und B eintreten. Empirisch läßt sich feststellen, daß Sulfinylgruppen unabhängig vom Substitutionsort eine hohe Enoletherausbeute bewirken.

1.3 Sulfonylsubstituierte Enolatanionen

In Tabelle 29 sind die Ausbeuteverhältnisse der Umsetzungen von unsubstituierten und sulfonylsubstituierten Enolatanionen mit Dimethylsulfat zusammengestellt.

Durch Akzeptorreste in 3-Stellung eines Enolats wird die C-Alkylierung begünstigt. Umgekehrt geben Akzeptorreste in 2-Stellung eines Enolats zu einer Steigerung der Enoletherausbeute Anlaß.

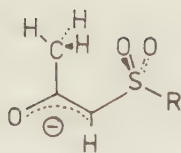
Tabelle 29 Ausbeuteverhältnisse (Q_0/Q_C) bei der Methylierung von unsubstituierten und sulfonylsubstituierten Enolaten

	Q_0/Q_C ¹⁸		Q_0/Q_C
$\text{PhCOCH}_2\text{CH}_3$	4.9	1c $\text{MeSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_3$	2.4
$\text{PhCH}_2\text{COCH}_3$	1.0	3c $\text{MeSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COCH}_3$	0.6
PhCOCH_2Ph	15.0	12c $\text{MeSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{Ph}$	9.4
PhCOCH_3	4.8	14f $\text{PhCOCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4Me}$	0.8
		14g $\text{PhCOCH}_2\text{SO}_2\text{Me}$	0.7
		14h $\text{PhCOCH}_2\text{SO}_2\text{Ph}$	0.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	1.1	16d $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4Me}$	1.2
		16e $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{SO}_2\text{Ph}$	1.3
$\text{PhCOCH}_2\text{COCH}_3$	2.2	22c $\text{MeSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	2.5

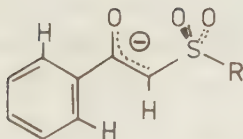
Diese allgemeine Feststellung über den Substituenteneinfluß trifft im Fall der sulfonylsubstituierten Enolate nur bei den Verbindungen 3c und 14f-g zu.

Die Sulfonylgruppe bewirkt bei den Acetophenonenolaten 15f-h (=Salze von 14f-h) eine starke Zunahme der C-Alkylierung.

Trotz des gleichen Substitutionsmusters nimmt bei den Acetonderivaten 16d,e die O-Alkylierung geringfügig zu. Das dürfte sterisch bedingt sein: Wie die ¹H-chemischen Verschiebungen in Übereinstimmung mit den Shoolery-Regeln²³⁷ zeigen liegt bei den O-alkylierten Acetonderivaten nicht die üblicherweise gefundene¹⁸ Z-, sondern die E-Konfiguration vor. Aus den Produkten kann auf die Stereochemie der Enolate geschlossen werden¹⁸. Wie die Strukturen 100 und 101 zeigen, ist bei der E-Konfiguration in diesem Fall die O-Alkylierung sterisch begünstigt.



100 E (17 d,e)



101 Z (15 f-h)

Beeinflusst die Sulfonylgruppe über einen Phenylring hinweg die 2-Stellung eines Enolats (1c, 12c und 22c), so wird eine Zunahme der C-Alkylierung beobachtet. Die Tatsache, daß der Sulfonylrest nur induktiv und nicht mesomer wirkt²³⁸⁻²⁴⁰, erklärt den Befund nicht.

Dies war Anlaß, StO-3G-Molekülberechnungen anzustellen, um herauszufinden, wie ein 4-substituierter Phenylrest die Ladung in Allyl- und Enolatanionen ändert. Leider ist die Berechnung solcher substituierter Anionen von der Rechenzeit her gesehen sehr aufwendig. Deshalb wurde als Modell für den Phenylring die Vinylgruppe benutzt. Der Allyl- und der Enolatteil gingen dabei in optimierter Geometrie in die Rechnung ein, während für die Substituenten Standardgeometrien verwendet wurden²⁴¹.

In den folgenden Moleküldiagrammen sind Wertepaare angegeben: Der obere Wert bezieht sich immer auf die π -Ladung und der untere auf die Gesamtladung. Die Ladungsdifferenzen Δ wurden gebildet, indem die Ladung am C-3 von der Ladung am C-1 oder am Sauerstoff (bei Enolaten) subtrahiert wurde.

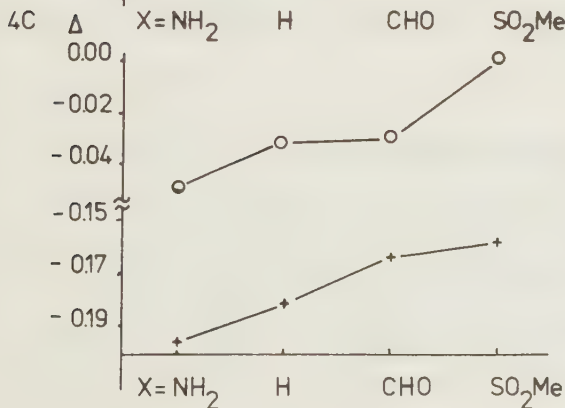
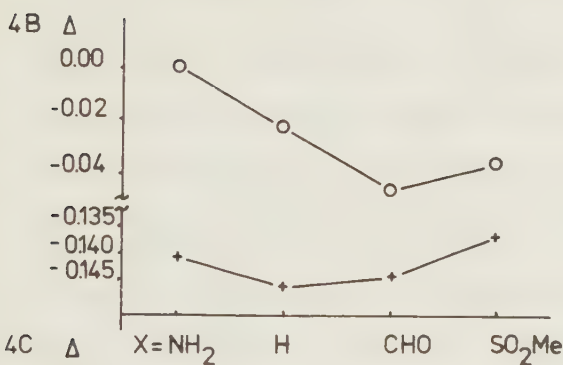
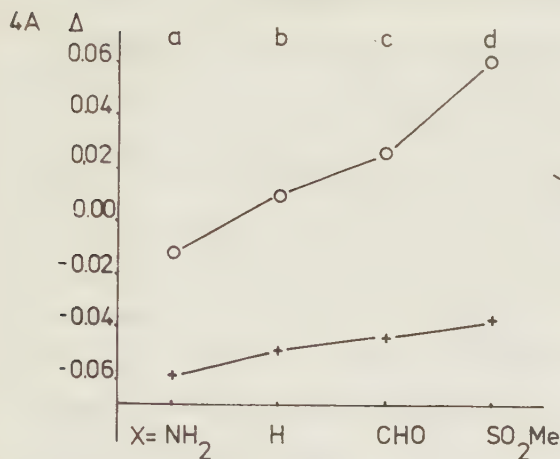
In Tabelle 30 sind die berechneten Ladungen für verschieden substituierte Vinyl-allylanionen 102, 2-Vinyl-enolate 103 und 3-Vinyl-enolate 104 zusammengestellt. Zur besseren Veranschaulichung sind in den Abbildungen 4 A-C die Ladungsdifferenzen graphisch dargestellt.

Tabelle 30 Berechnete Ladungen für verschieden substituierte Allyl- und Enolatanionen nach StO-3G (unbezeichnete Positionen sind H-substituiert, Erläuterungen siehe Text)

102	103	104
a Δ $\begin{matrix} +.012 \\ -.049 \end{matrix}$	a Δ $\begin{matrix} +.006 \\ -.140 \end{matrix}$	a Δ $\begin{matrix} +.047 \\ -.195 \end{matrix}$
b Δ $\begin{matrix} +.010 \\ -.049 \end{matrix}$	b Δ $\begin{matrix} +.022 \\ -.146 \end{matrix}$	b Δ $\begin{matrix} +.030 \\ -.180 \end{matrix}$
c Δ $\begin{matrix} +.025 \\ -.044 \end{matrix}$	c Δ $\begin{matrix} +.045 \\ -.144 \end{matrix}$	c Δ $\begin{matrix} +.027 \\ -.162 \end{matrix}$
d Δ $\begin{matrix} +.061 \\ -.037 \end{matrix}$	d Δ $\begin{matrix} +.035 \\ -.137 \end{matrix}$	d Δ $\begin{matrix} +.002 \\ -.156 \end{matrix}$

$\frac{\pi\text{-Ladung}}{\text{Gesamtladung}}$

Abbildungen 4A-C Graphische Darstellung der Substituentenabhängigkeit der Ladungsdifferenzen Δ in den Anionen 102, 103 und 104 (π -Ladungsdifferenz $-O-O-$, Gesamt-ladungsdifferenz $-+--+$)



Wie die Abbildungen 4A und 4C zeigen, wird bei den Anionen 102 und 104 die Ladungsdifferenz Δ mit zunehmender Akzeptorstärke des Substituenten im gleichen Sinn beeinflusst. Etwas komplizierter ist das Bild bei den Enolaten 103 (Abb. 4B). Die Kurven durchlaufen hier ein Minimum. Vom π -System her gesehen ist die Ladungsdifferenz bei 103d dem Betrag größer als bei 103b, was man für einen Akzeptorrest erwartet. Allerdings ist der Effekt nicht so stark wie bei der Carbonylverbindung 103c. Bei der Differenz der Gesamtladungen ist es gerade umgekehrt. Bei 103b findet man die größte Ladungsdifferenz. 103d zeigt sogar eine noch kleinere Ladungsdifferenz als 103a. Falls die Gesamtladung für die Selektivitäten bei der Methylierung ausschlaggebend sein sollte, müßte man ein ähnliches Produktverhältnis erwarten wie bei der Aminoverbindung. Das ist auch tatsächlich der Fall. Der Effekt ist natürlich im Fall einer Phenylverbindung nicht so groß wie bei einer Vinylverbindung. Dennoch läßt sich auf diese Weise verstehen, wie die unerwarteten Produktverhältnisse bei den Verbindungen 1c, 12c und 22c zustandekommen. Offensichtlich ist bei starken Akzeptoren, die Elemente der zweiten Achterperiode enthalten, die ausschließliche Betrachtung des π -Systems für die Bestimmung des Reaktionsortes nicht immer ausreichend.

1.4 Phosphinyl- und Phosphonylgruppen

In Tabelle 31 sind die Ausbeuteverhältnisse der Umsetzungen von unsubstituierten und phosphorsubstituierten Enolatanionen mit Dimethylsulfat zusammengestellt.

Tabelle 3 Ausbeuteverhältnisse (Q_0/Q_C) bei der Methylierung von unsubstituierten und phosphorsubstituierten Enolaten

	Q_0/Q_C ¹⁸		Q_0/Q_C
$\text{PhCOCH}_2\text{CH}_3$	4.9	1e $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_3$	1.9
		1f $\text{Ph}_2\text{P(O)C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_3$	8.6
$\text{PhCH}_2\text{COCH}_3$	1.0	3e $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COCH}_3$	0.5
		3f $\text{Ph}_2\text{P(O)C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COCH}_3$	0.8
PhCOCH_3	4.8	14m $\text{PhCOCH}_2\text{P(O)Ph}_2 \cdot \text{P(NMe}_2)_3$	5.5
		14n $\text{PhCOCH}_2\text{P(O)Ph}_2$	3.1

Die Diphenylphosphonylgruppe bewirkt beim Propiophenon 1f eine Zunahme der Enoletherausbeute (Akzeptor in 2-Stellung) gegenüber der nicht substituierten Verbindung. Ein Akzeptorrest in 3-Stellung eines Enolats gibt zu mehr C-Alkylierung Anlaß. Dies wird illustriert durch die kleineren Produktverhältnisse bei den Verbindungen 3f und 14n. Bei 14n würde man zunächst aufgrund des Verhaltens anderer Akzeptorsubstituenten eine größere Abnahme von Q_0/Q_C gegenüber der unsubstituierten Verbindung vermuten; der elektronische Substituenteneffekt kommt jedoch wegen der sterischen Hinderung des Diphenylphosphonylrestes nur wenig zur Geltung. Durch sperrige Reste in 3-Stellung eines Enolats wird allgemein die O-Alkylierung begünstigt, wie die Alkylierungsergebnisse bei Yliden (vergl. Kap. C 1.5) zeigen.

Die Diphenylphosphinylgruppe erniedrigt als Elektronendonator in 2-Stellung eines Enolats bei 1e die Enoletherausbeute. Beim Phenylacetonderivat 3e sollte eigentlich der Q_0/Q_C -Wert größer sein als bei der unsubstituierten Verbindung. Vogt¹⁸ stellte bereits fest, daß para-Substituenten bei Phenylacetonenolaten die Ladung nur sehr wenig beeinflussen. Sind die Ladungsunterschiede

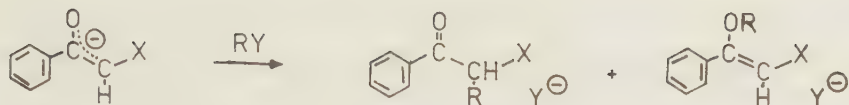
nur gering, so ist es denkbar, daß andere variierende Faktoren (z.B. Lage des Übergangszustands) die aufgrund der Polarität erwartete Selektivität ändern¹⁸.

Ist der Phosphonylrest mit Hexamethylphosphorigsäuretrisamid komplexiert (14m), so nimmt die Alkylierung am Sauerstoff zu. Eine eindeutige Erklärung dafür steht aus, da die genauen Bindungsverhältnisse des Substituenten unbekannt sind. Möglicherweise ist die Zunahme der Enoletherausbeute sterisch bedingt.

1.5 Die Alkylierung von Yliden

Substituenten, die eine positive Ladung tragen, sind naturgemäß sehr starke Elektronenakzeptoren, wie unter anderem die hohen σ -Werte belegen. Enolate, die in 2-Stellung eine positiv geladene Gruppe haben, sind in jüngster Zeit zugänglich geworden (Dipole bei Reaktionen von Ketenen)²⁴²⁻²⁴⁴. Jedoch sind in diesen Fällen die Substituenten sterisch sehr anspruchsvoll, so daß der elektronische Effekt nur schwer zu untersuchen ist. Befindet sich der positiv geladene Rest in 3-Stellung eines Enolats, so handelt es sich um Ylide. Aus den bekannten Ergebnissen über den Einfluß von Akzeptorgruppen läßt sich extrapolieren, daß die Ylide 15 ausschließlich am Kohlenstoff alkyliert werden sollten.

Diese Forderung ist bei den Yliden 15i, 15j und 15o erfüllt. Sogar mit dem sehr reaktiven Trimethyloxonium-tetrafluoroborat erhält man bei den Yliden 15i und 15j nur die C-alkylierten Produkte. Triphenylphenacylidenphosphoran (15p) wird jedoch nicht nur mit Dimethylsulfat, sondern auch mit Ethyliodid nur am Sauerstoffatom alkyliert^{71,245}. Für dieses Verhalten dürfte



15

- X
- i Me_2S^+
 - j $\text{Me}_2\text{S}^+\text{O}$
 - k $\text{Ph}(\text{Me})\text{S}^+$
 - l Et_2S^+
 - o Me_3P^+
 - p Ph_3P^+
 - s Me_3N^+

die Größe des Substituenten verantwortlich sein: Mit steigender Raumbeanspruchung der Reste in den Yliden 15k und 15l nimmt der Anteil der O-Alkylierung zu. Elektronische Effekte dürften für diesen Gang nicht entscheidend sein; man darf annehmen, daß sie ähnlich sind wie bei 15i. Ist diese Schlußfolgerung richtig, so müßte mit einem genügend kleinen Alkylierungsmittel die C-Alkylierung von 15p möglich sein. Dies ist beim Methyljodid der Fall: Es entsteht das C-methylierte Produkt in 80% Ausbeute²⁴⁶. Trimethylammoniumphenacylid (15s) wird im Gegensatz zu dem strukturell sehr ähnlichen 15o mit Dimethylsulfat nur am Sauerstoff alkyliert¹⁸. Abbildung 5 zeigt die sterischen Verhältnisse vergleichbarer Konformationen der Ylide 15s, 15o und 15p. Der unterschiedliche Bindungsabstand des Zentralatoms des Substituenten zum Enolatkohlenstoffatom bewirkt eine größere Entfernung der Methylgruppe (im Fall 15o) und ermöglicht den Angriff des Alkylierungsmittels am Kohlenstoff. Abbildung 5 verdeutlicht, wie leicht die elektronischen Effekte durch sterische überkompensiert werden können.

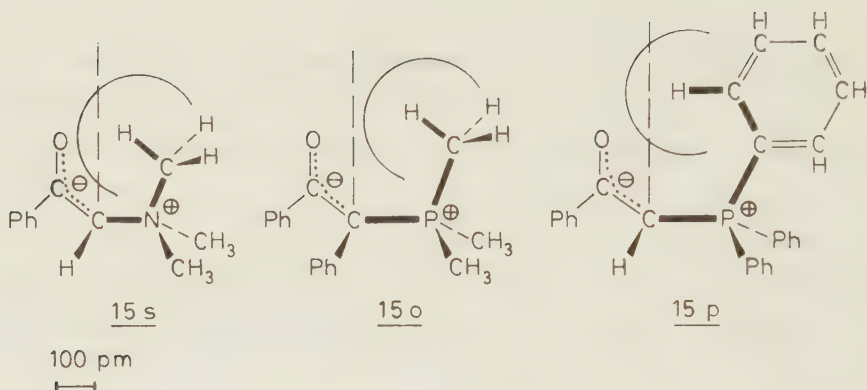


Abbildung 5 Sterische Verhältnisse bei den Yliden 15s, 15o und 15p (stark gezeichnete Bindungen^{247,248} und die Van der Waalsschen Radien²⁴⁹ sind maßstabsgetreu)

1.6 Silylgruppen

In Tabelle 32 sind die Alkylierungsergebnisse von silylsubstituierten Enolaten aufgeführt.

Tabelle 32 Ausbeuteverhältnisse (Q_0/Q_C) bei der Methylierung von trimethylsilyl- und unsubstituierten Enolaten

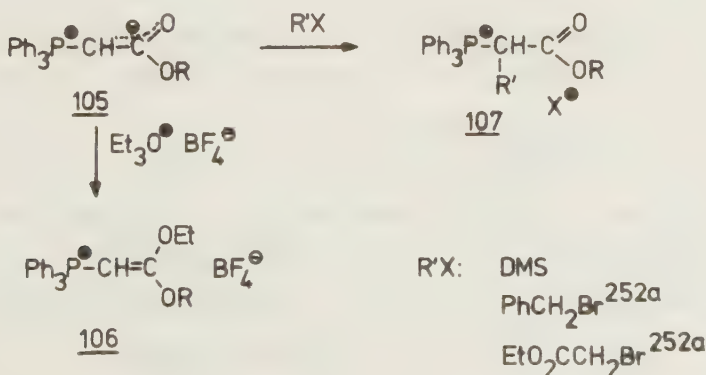
	Q_0/Q_C ¹⁸		Q_0/Q_C
PhCOCH ₂ CH ₃	4.9	1h Me ₃ SiC ₆ H ₄ COCH ₂ CH ₃	2.1
PhCH ₂ COCH ₃	1.0	3g Me ₃ SiC ₆ H ₄ CH ₂ COCH ₃	0.4

Trimethylsilyl-stabilisierte Carbanionen^{250,298} und spektroskopische Untersuchungen^{299,300} deuten auf eine Akzeptorfunktion des Substituenten hin. Andererseits aber ist der σ -Wert für den Trimethylsilylrest -0.07 ²⁵¹, wie man es für schwache Elektronen-

donoren erwartet. Bei den Alkylierungsversuchen wurden Ergebnisse erzielt, die sich nicht durch den elektronischen Effekt des Substituenten erklären lassen.

1.7 Von Estern abgeleitete Enolatanionen

Unabhängig von den Substituenten in 3-Stellung von Enolatanionen wird bei der Alkylierung von Natriumsalzen, die sich von Estern ableiten, unter Standardbedingungen nur C-Alkylierung gefunden. Der Donorrest in 2-Stellung dominiert offensichtlich gegenüber den Substituenten in 3-Stellung. Die einzige Möglichkeit, die Reaktion am Sauerstoff von Esterenolatanionen zu erzwingen, besteht darin, den Angriff am Kohlenstoffatom sterisch zu behindern und außerdem Alkylierungsmittel einzusetzen, die eine hohe Tendenz zur O-Alkylierung aufweisen. So gelang es Bestmann et al.²⁵², das Phosphorylid 105 mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat in das Vinylphosphoniumsalz 106 überzuführen, während andere Alkylierungsmittel stets zu einer Reaktion am Kohlenstoff zu 107 führen.



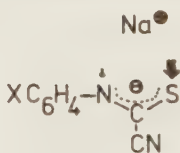
Versuche von Woodbury und Rathke²⁵³ illustrieren diese Regel weiterhin: Die Umsetzung des Lithiumenolats von NN-Dimethylacetamid mit Trimethylchlorsilan erfolgt zu 93% am Kohlenstoff und zu 7% am Sauerstoff. Unter gleichen Bedingungen tritt die Silylierung des Lithiumenolats von NN-Dimethylpropionamid nur noch zu 10% am Kohlenstoff und bereits zu 90% am Sauerstoff ein.

2 Thioamidatanionen

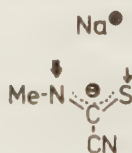
2.1 Offenkettige Thioamidatanionen

2.1.1 Alkylierungen mit Dimethylsulfat

Bei der Alkylierung der Natriumsalze offenkettiger Thioamide mit Dimethylsulfat wurde nur in wenigen Fällen ein geringer Anteil von N-Alkylierung beobachtet, und nur beim Thioamidatsalz 35a war die Bildung des N-methylierten Thioamids die Hauptreaktion.



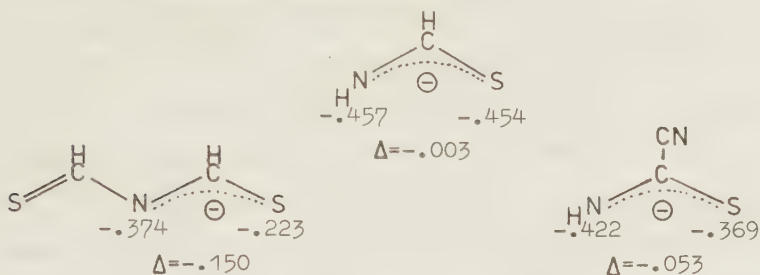
33e, 35d-f



35a

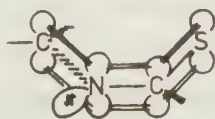
StO-3G-Rechnungen zeigen, daß Akzeptoren in 2- und 3-Stellung eines Thioamidatanions als Folge einer höheren Polarität die N-Alkylierung begünstigen. Tabelle 33 zeigt die mit StO-3G-Rechnungen erhaltenen Ladungen und die Ladungsdifferenzen Δ .

Tabelle 33 Berechnete Gesamtladungen von Thioamidatanionen und
Ladungsdifferenzen $\Delta = l_S - l_N$

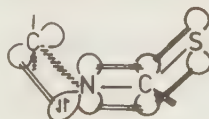


Durch einen Akzeptorrest wird die Gesamtladung des Thioamidat-systems kleiner. Die Erhöhung der Polarität kommt dadurch zu-stande, daß vom Schwefelatom mehr Ladung abgezogen wird als vom Stickstoffatom. Allerdings tritt bei Thioamidaten mit Akzeptor-resten, von wenigen Ausnahmen abgesehen, praktisch nur die S-Alkylierung ein.

Was sind die Gründe dafür, daß mit zunehmender Akzeptorstärke des Substituenten am Stickstoff der Anteil des N-methylierten Produkts abnimmt (Salze 35)? Da bei Thiolactamanionen, die N-akzeptorsubstituiert sind, zum Teil ausschließlich Reaktion am Stickstoff gefunden wird, liegt die Vermutung nahe, daß die sterische Anordnung des Substituenten für seinen elektroni-schen Effekt eine entscheidende Rolle spielt. Für einen Substi-tuenten, der mesomer negative Ladung übernehmen kann, bieten sich zwei Möglichkeiten der Orientierung an:



108a



108b

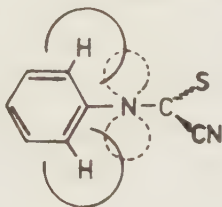
In Struktur 108a ist das p-Orbital des Substituenten mit dem π -System des Thioamidatanions in Konjugation. In Struktur 108b dagegen tritt das p-Orbital des Substituenten mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff in Wechselwirkung. Während also bei 108a das π -System durch den Substituenten stark beeinflusst wird, dürfte die Änderung der Ladungsverteilung bei 108b gegenüber der unsubstituierten Verbindung nur geringfügig sein. Bei N-Acylthiolactamanionen ist durch den Ring die Struktur 108a vorgegeben. Offenkettige Thioamidatanionen könnten auch die Struktur 108b haben. Folgende Argumente sprechen dafür, daß dies tatsächlich der Fall ist:

a) N-Phenylthioamide: Die Protonensignale in den ^1H -NMR-Spektren (HMPT) der Natriumsalze 27d und 33e erscheinen praktisch an der gleichen Stelle ($\delta=7.00$ ppm) wie die Signale in den Spektren der Edukte 26d und 32e. Beim Natriumphenylacetonenolat dagegen erfährt das Signal des 4-ständigen Protons eine Hochfeldverschiebung ($\delta=6.25$ ppm), die immer dann beobachtet wird, wenn der Phenylring zur Stabilisierung eines Anions negative Ladung übernimmt, und das Ionenpaar solvensgetrennt ist²⁵⁴⁻²⁵⁸. Das Fehlen der Hochfeldverschiebung bei den N-Phenylthioamiden 27d und 33e könnte damit erklärt werden, daß der Phenylring mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms in Konjugation steht.

Durch Bestimmung der Inversionsbarrieren von Phenylguanidinen kommen verschiedene Autoren²⁵⁹⁻²⁶³ zu dem Schluß, daß der Phenylring orthogonal zur Ebene des Guanidinteils steht. Ein Vergleich von Guanidinen mit Thioamidatanionen ist insofern berechtigt, als es sich in beiden Fällen um Verbindungen mit elektronenreichen π -Systemen handelt.

Herkstroeter²⁶⁴ zeigt demgegenüber in einer ausführlichen Studie, daß bei 4-donorsubstituierten N-Phenyliminen die syn-anti-Iso-
merisierung nicht über eine Inversion²⁵⁹⁻²⁶³, sondern über eine
Rotation um die CN-Doppelbindung verläuft. Dieses Verhalten wird
damit erklärt, daß der Phenylring das π -System wie in Struktur
108a beeinflusst.

Ist der Phenylring orthogonal zum Thioamidatanion angeordnet, so
wirken sich wie gesagt nicht nur die 4-ständigen Reste schwächer
auf die Polarität des Anions aus, zusätzlich ist der Angriff des
Alkylierungsmittels am Stickstoff sterisch gehindert:



Die Alkylierungsergebnisse der Thioamidatanionen 33e und 35b-f
(siehe Abbildung 1, Seite 39) könnten dann folgendermaßen
interpretiert werden:

Durch die elektronenreichen Phenylsubstituenten bei den Thio-
amidatanionen 35b-d wird das π -System beeinflusst (Struktur 108a).
Je stärker der Donor in 4-Stellung des Phenylrestes ist, desto
weniger wirkt sich der Akzeptorrest (Nitrilgruppe) am Thioamidat-
kohlenstoff auf die Polarität aus. Es wird dann eine Zunahme der
S-Alkylierung gefunden. Trägt der Phenylring keinen weiteren
Substituenten, so kann zwischen den beiden Konjugationsmöglich-
keiten (108a oder 108b) nicht unterschieden werden²⁶⁴. Mit zu-
nehmender Akzeptorstärke des Substituenten am Phenylring tritt
schließlich die Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar in

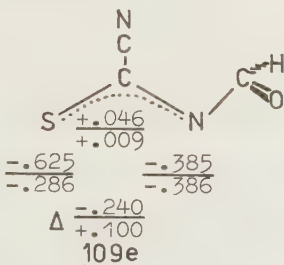
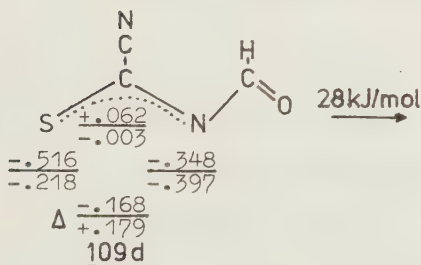
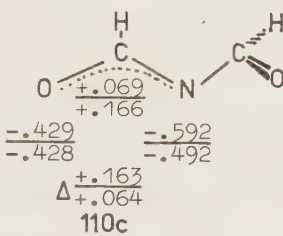
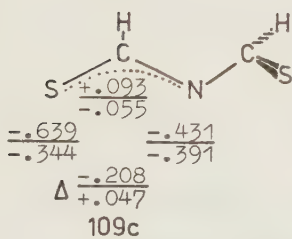
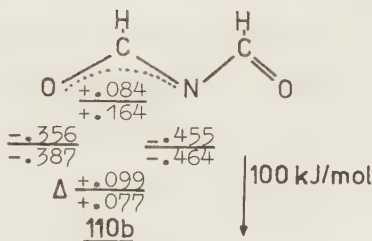
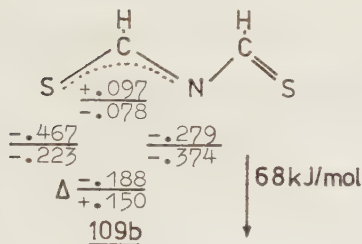
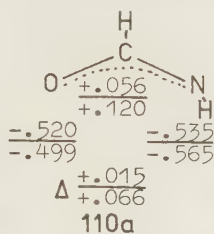
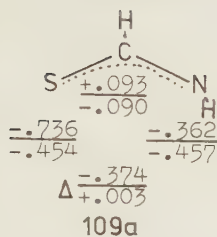
den Vordergrund und der Anteil der N-Alkylierung nimmt ab (35e,f).

b) N-Acylthioamidatanionen: Um etwas über die sterische Anordnung von Acylresten bei N-Acylthioamidatanionen und N-Acylamidatanionen zu erfahren, wurden für Modellverbindungen StO-3G-Rechnungen angestellt (siehe Tabelle 34)²⁴¹. Es zeigt sich, daß die Polarität des Thioformamidat- und des Formamidatanions (109a und 110a) durch Einführen einer koplanar orientierten Akzeptorgruppe (109b und 110b) erhöht wird. Dreht man den neueingeführten Rest um 90° , so gelangt man zu den Anionen 109c und 110c. In beiden Fällen wird dadurch die Polarität gegenüber 109b und 110b kleiner. Der gleiche Effekt, geringere Polarität bei orthogonal stehendem Akzeptorrest, zeigt sich auch bei den Konformeren 109d und 109e. Interessanterweise muß bei der Isomerisierung von der koplanaren zur orthogonalen Struktur das Stickstoffatom nicht umhybridisiert werden. Nach Optimierung der Geometrie war der C-N-C-Winkel 115° , wie man es für einen sp^2 -hybridisierten Stickstoff erwartet.

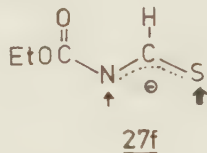
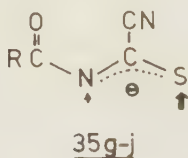
Den Berechnungen nach ist die koplanare Anordnung der Substituenten immer energetisch günstiger als die orthogonale. Das hätte als Konsequenz, daß die Methylierung am Stickstoff stattfinden müßte, wie dies bei N-Acylthiolactamanionen der Fall ist. Dies steht aber in Widerspruch zum Experiment.

Die Energieunterschiede der Konformeren sind bei den Thioamidatanionen geringer als bei den Amidatanionen. Bei 109d und 109e beträgt der Unterschied nur noch 28 kJ. Ferner ist zu berücksichtigen, daß Energieunterschiede bei StO-3G-Rechnungen meist zu groß ausfallen, und daß Solvationseffekte nicht eingehen.

Tabelle 34 π - und Gesamtladungsdichten nach StO-3G-Berechnungen
und Ladungsdifferenzen bei Thioamidatanionen 109
und Amidatanionen 110 $\frac{\pi\text{-Ladung}}{\text{Gesamtladung}}$; $\Delta = l_S - l_N$ oder
 $l_O - l_N$



Nimmt man nun an, daß der Acylrest orthogonal zum Thioamidatanion steht, läßt sich gut verstehen, warum die N-Acyl-1-cyanthioformamidationen 35g-j überwiegend die S-alkylierten Produkte liefern. Bei 35j wird sogar nur das S-methylierte Derivat gefunden.

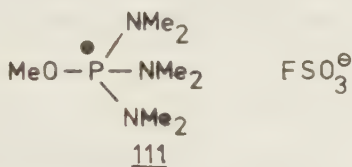


Bei 27f ist das Produktverhältnis $Q_S/Q_N = 9.4$. Dies könnte man darauf zurückführen, daß ein Gleichgewicht zwischen den Strukturisomeren 108a und 108b vorliegt. Würde nur 108a vorliegen, so sollte wie bei den N-Acylthiolactamanionen nur das Stickstoffatom alkyliert werden.

2.1.2 Alkylierungen mit anderen Alkylierungsmitteln

Fluorsulfonsäuremethylester hat eine stark polare CO-Bindung, so daß bei Alkylierungen mit diesem Reagenz eine ähnliche Selektivität wie bei Umsetzungen mit Dimethylsulfat beobachtet werden sollte. Deshalb ist es überraschend, daß bei der Methylierung der Salze 33e, 35c und 35f mit Fluorsulfonsäuremethylester die N-alkylierten Derivate nur in sehr geringen Ausbeuten gebildet werden. Die Ursache hierfür dürfte sein, daß zunächst das als Lösungsmittel verwendete HMPT zu 111 alkyliert wird. Die Reaktionslösungen erhitzten sich bei der Zugabe von Fluorsulfonsäuremethylester sehr stark, ganz im Gegensatz zu den Alkylierungen mit Dimethyl-

sulfat. Versetzt man HMPT mit einem Tropfen Fluorsulfonsäuremethylester, so bildet sich augenblicklich in einer stark exothermen Reaktion ein voluminöser Niederschlag, bei dem es sich um 111 handelt, wie durch das ^1H -NMR-Spektrum [$(\text{CDCl}_3)\delta=3.96$ (d, $J=11.5\text{Hz}$; 3H , OCH_3), 2.80 (d, $J=10\text{Hz}$; 18H , NCH_3)] belegt wurde.

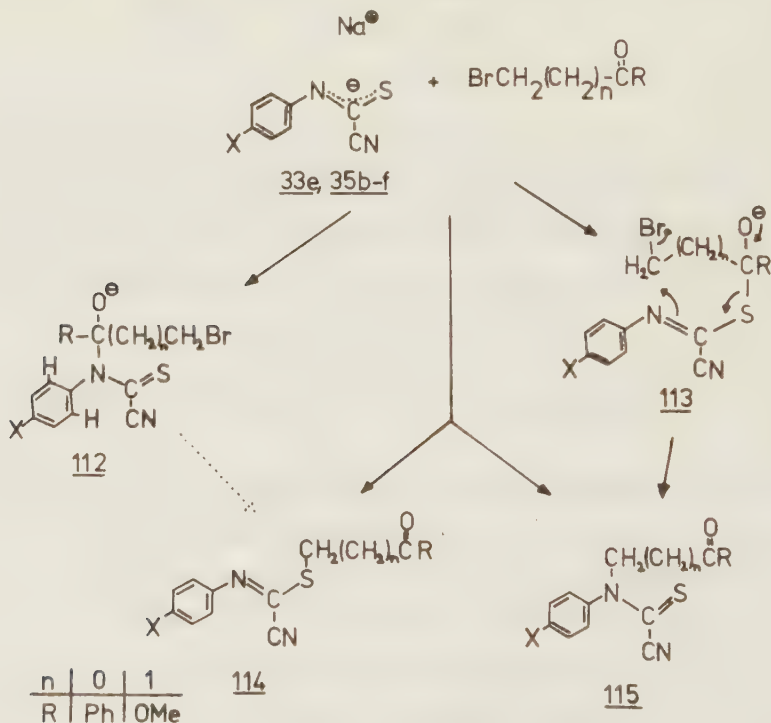


111 stellt ein räumlich sehr anspruchsvolles Alkylierungsmittel dar, und es ist naheliegend, daß aus sterischen Gründen nur noch der Schwefel alkyliert wird. Ein ähnlicher Effekt wurde bei Umsetzungen von Dibenzoylmethansalzen mit Dimethylsulfat in Dimethylsulfoxid gefunden²³⁶. Auch hier reagiert zunächst das Alkylierungsmittel mit dem Lösungsmittel (vergl. Formelschema Seite 67).

Bei der Alkylierung der Thioamidatsalze 33e und 35b-f mit Ethylbromid wirkt sich der Substituenteneffekt entgegengesetzt aus wie bei der Umsetzung mit Dimethylsulfat (siehe Abbildung 1, Seite 39). Die Gründe dafür sind unklar.

Führt man die Reaktion statt mit Ethylbromid mit Phenacylbromid oder 3-Brompropionsäuremethylester aus, so werden in verstärktem Maß die N-alkylierten Produkte gebildet. Während mit Ethylbromid zum Teil bis 50% S-Alkylierung gefunden wird, isoliert man bei der Reaktion mit dem strukturell ähnlichen 3-Brompropionsäuremethylester nur die N-alkylierten Produkte. Eine primäre Eliminierung von Bromwasserstoff zum Acrylsäuremethylester würde das

N-alkylierte Derivat als thermodynamisch kontrolliertes Produkt (Addition eines Nucleophils an ein Michaelssystem) verständlich machen. Die Umsetzung von 33e mit Acrylsäuremethylester führte jedoch nur zu den Ausgangsprodukten. Eine Erklärung für die Produktverteilung könnte sein, daß neben der direkten Umsetzung zu 114 und 115 auch ein Angriff des ambifunktionellen Anions am Carbonylkohlenstoff des Alkylierungsmittels zu 112 und 113 erfolgt.



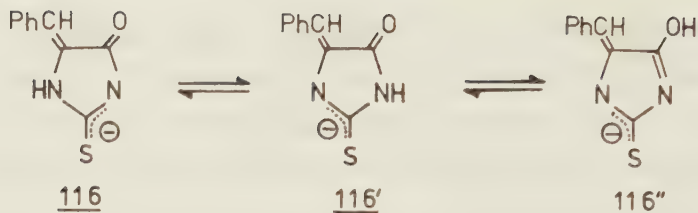
Da in 112 die sterischen Gegebenheiten ungünstiger sind als bei 113, dürfte der Angriff des Stickstoffs am Carbonylkohlenstoff des Alkylierungsmittels kaum eine Rolle spielen. Die bevorzugte Bildung von 113 läßt sich mit Hilfe der Swain-Scott-Parameter

aus der Swain-Scott-Gleichung²⁶⁵ ableiten. Danach sollte die direkte Umsetzung zu 114 halb so schnell verlaufen wie die Bildung von 113. Über einen cyclischen Übergangszustand, der nach den Balwin-Regeln^{266,267} erlaubt ist, kann 113 zum N-substituierten Produkt 115 weiterreagieren. Die Produktverteilung ist also einerseits durch die Polarität des Ambifunktionellen Anions, andererseits durch die Möglichkeit einer "Vororientierung" bestimmt. Es läßt sich nicht sagen, in welchem Maß der Weg über 113 beschritten wird.

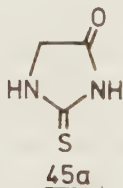
2.2 Thiolactamanionen

Die Natriumsalze der Thiolactame werden in HMPT mit Dimethylsulfat in die Thioimidsäureester übergeführt. In N-Acylthiolactamsalzen ist durch den Akzeptorrest die Polarität geändert: Die Elektronendichte ist am Schwefel stärker reduziert als am Stickstoff, so daß relativ gesehen die Ladung am Stickstoff größer geworden ist. Daher wird bei der Alkylierung von N-Acylthiolactamsalzen vielfach die Reaktion am Stickstoff gefunden. Allerdings gibt es, wie Tabelle 19 (Seite 42/43) zeigt, einige Ausnahmen: Bei den Verbindungen, die S-alkyliert werden, waren immer mehrere acide Wasserstoffatome vorhanden, so daß es zwei Gründe für diese S-Alkylierung geben könnte:

1) Das Thioamidatanion steht im Gleichgewicht mit Isomeren, die durch Prototropie gebildet werden. So besteht z.B. bei 116 (Salz von 46b) die Möglichkeit, daß auch 116' und 116'' vorliegen. Nach HMO-Berechnungen ist 116'' das stabilste Isomere (Gesamtenergie: $E_{116'} = 21.9727 \text{ B}$, $E_{116} = 21.9990$, $E_{116''} = 22.0903 \text{ B}$).

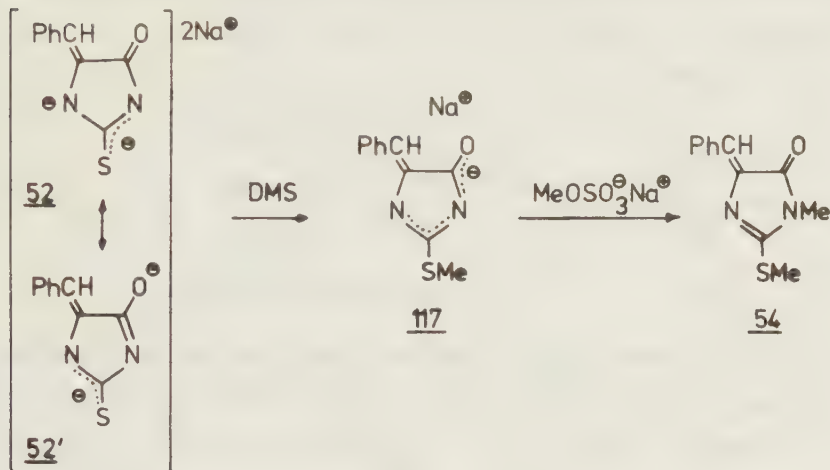


Durch Prototropie könnte also 116 in das Tautomere 116'' umgewandelt und damit die starke Akzeptorwirkung des Acylrestes aufgehoben werden. Allerdings erscheint diese Interpretation wegen der Iminol-Struktur wenig wahrscheinlich. Eine zweite Möglichkeit, das Reaktionsverhalten zu erklären, besteht darin, ein Gleichgewicht zwischen 116 und 116' anzunehmen. Liegt 116' nur in geringer Konzentration vor, so müßte es energiereicher als 116 sein. Da es sich bei 116' nicht um ein N-Acyl-thioamidatanion handelt ist die Reaktion am Schwefel verständlich (allerdings ist der Polaritätsindex $P = 1.72$ für 116', vergl. dazu Seite 91 ff).



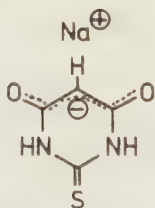
Beim Anion von 45a sollte die Neigung zum Übergang in eine tautomere Form kleiner sein als bei 116, da das Anion von 45a eine schwächere Säure ist als 116. Dies zeigt ein Vergleich der Geschwindigkeiten der Deprotonierung mit Natriumhydrid: Während 46b innerhalb zwei Stunden bei Raumtemperatur in das Dianion übergeführt werden kann, bedarf es für die Ablösung des zweiten Protons bei 45a einer Temperatur von 120°C (die Reaktion verläuft unter diesen Bedingungen sehr langsam; gleichzeitig findet Zer-

setzung des Lösungsmittels HMPT statt). Dies steht in Einklang mit der Methylierung am Stickstoffatom.

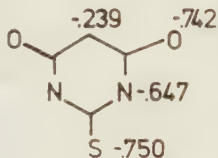


Bei der Alkylierung des Dinatriumsalzes 52 ließ sich die doppelte Methylierung zu 54 nie unterdrücken. Da kein Produkt gefunden wurde, das nur N-methyliert war, ist die primäre Bildung des S-alkylierten Produkts 117 anzunehmen. 52 und 52' stellen mesomere Grenzstrukturen des Dianions dar. Liegt im wesentlichen 52 vor, so würde das bedeuten, daß durch einen starken Elektronendonator am Thioamidkohlenstoff die Akzeptorwirkung eines Substituenten am Stickstoff nicht zu Geltung kommt. 52' dürfte jedoch die wichtigste Grenzstruktur sein, da hier einerseits das elektronegativste Element, der Sauerstoff, eine negative Ladung trägt und andererseits die Ladungen am weitesten voneinander entfernt sind. Das bedeutet aber, daß der Stickstoff in 52' nicht acylsubstituiert ist und somit kein Anlaß zur primären N-Alkylierung besteht.

2) Es wird primär nicht ein Thioamidatanion ausgebildet, sondern ein anderes Anion. So bildet sich bei der Deprotonierung der Thiobarbitursäure 49a mit Natriumhydrid das Salz 118, wie dem ^1H -NMR-Spektrum [HMPT, $\delta=4.30(\text{s}, 1\text{H}, \text{CH}), 9.70(\text{s}_{\text{breit}}, 2\text{H}, \text{NH})$] zu entnehmen ist.

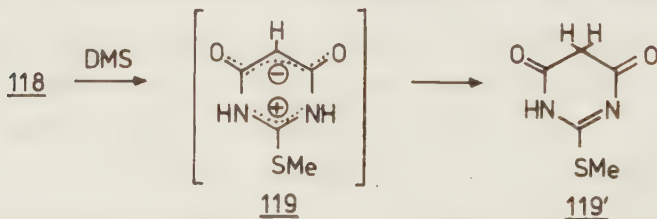


118

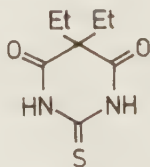


HMO-Ladungsdichten von 118

Wie HMO-Rechnungen zeigen, ist auch in diesem Anion die negative Ladung am Schwefelatom am größten. Bei der Methylierung von 118 muß angenommen werden, daß sich zunächst das Zwitterion 119 bildet, das nach Prototropie zum Endprodukt 119' führt.

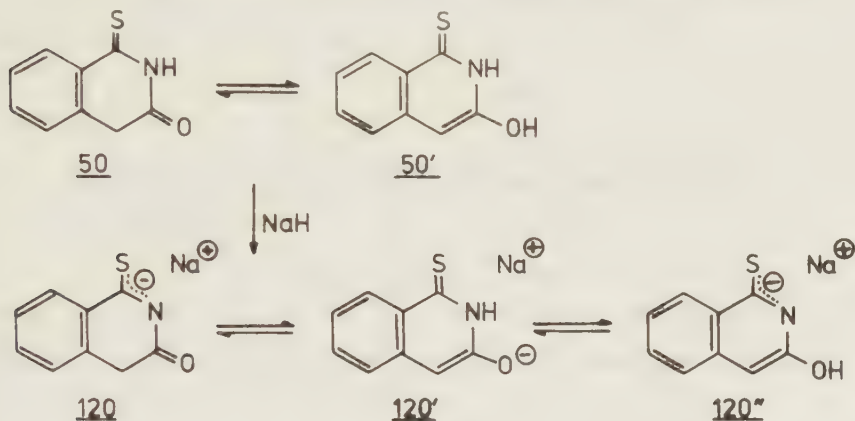


Durch die beiden Ethylgruppen wird beim Thiobarbitursäurederivat 49b die Ablösung des Protons vom Stickstoffatom erzwungen. Das dabei entstehende N-Acylthioamidat wird nun ausschließlich am Stickstoff alkyliert.



49b

Das Thioamid 50 liegt in Dimethylsulfoxid zu 70% als Enol 50' vor [$^1\text{H-NMR-Spektrum: Ketoform: } \delta=4.08 \text{ (s, 2H, CH}_2\text{); Enolform: } \delta=13.5 \text{ (s, 1H, OH), 6.20 \text{ (s, 1H, -CH=)}$]. Bei der Deprotonierung können drei verschiedene Anionen 120, 120' und 120'' gebildet werden, die eventuell miteinander im Gleichgewicht stehen.



Würde hauptsächlich 120 vorliegen, so sollte die Alkylierung am Stickstoff stattfinden, was nicht der Fall ist. Zwischen den Strukturen 120' und 120'' konnte nicht unterschieden werden. In beiden Fällen ist S-Alkylierung zu erwarten. Bei 120' liegt die gleiche Situation vor, wie bei der Alkylierung des Thiobarbitursäuresalzes 118, das praktisch nur am Schwefel alkyliert wird. Bei 120'' liegt kein N-Acylthioamidatanion vor; folglich sollte die Methylierung am Schwefel stattfinden.

Diese Argumentation wird durch die berechneten Ladungsdichten gestützt. Tabelle 35 zeigt die Ladungsdichten am Schwefel und am Stickstoff von Thioamidatanionen und die zugehörigen Polariitätsindizes l_S/l_N (die Ladungen für die Enolformen sind nur da angegeben, wo sie für die Produktbildung entscheidend sind).

Tabelle 35 HMO-Ladungsdichten und Polaritätsindizes l_S/l_N von Thioamidatanionen

Thioamid	N-Acyl-Form			Enol-Form		
	l_S	l_N	l_S/l_N	l_S	l_N	l_S/l_N
44 a, c	-.561	-.327	1.71			
45 a	-.734	-.389	1.88			
b	-.678	-.373	1.82			
c	-.707	-.380	1.86			
d	-.691	-.370	1.86			
46 a	-.414	-.381	1.08			
b	-.689	-.398	1.73	-.768	-.305	2.50
d	-.660	-.378	1.74			
47 b	-.307	-.418	0.73			
c	-.383	-.378	1.02			
48 a	-.801	-.343	2.32			
49 b	-.678	-.373	1.82			
50	-.561	-.347	1.62	-.799	-.319	2.50

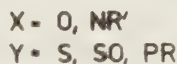
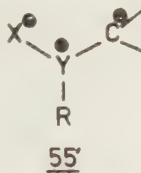
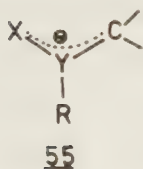
Die berechneten Polaritätsindizes für die Thioamidatanionen in der N-Acyl-Form sind bis auf eine Ausnahme nämlich 48a kleiner als 1.88. Das steht damit in Einklang, daß in den meisten Fällen N-Alkylierung auftritt. Für das Anion des Thiouracils 48a hat der Polaritätsindex den Wert 2.32; dementsprechend ist hier das Produktverhältnis $Q_S/Q_N = 3.2$, die S-Alkylierung ist also die Hauptreaktion. Wird bei Thiolactamanionen nur S-Alkylierung gefunden, so müßte der Polaritätsindex größer als 2.32 sein. Solchen hohen Polaritätsindices werden nur bei den Enolformen erreicht (l_S/l_N steigt dabei auf 2.50), so daß man annehmen darf,

daß diese Form bestimmend für die Alkylierungsreaktionen sind.

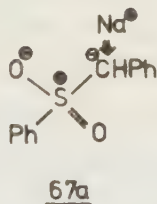
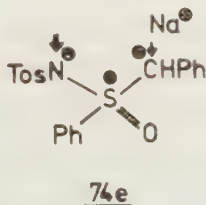
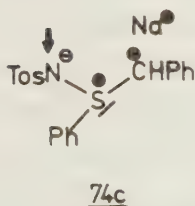
Allgemein läßt sich sagen: N-Acylthiolactamanionen werden am Stickstoff alkyliert. Enthalten die cyclischen Thioamide mehrere acide Wasserstoffatome, so ist eine Voraussage des Alkylierungs-ortes schwierig, da nicht ohne weiteres zu sagen ist, in welcher Form die Anionen auftreten.

3 Schwefel und Phosphor enthaltende, ambifunktionelle Carbanionen

Für eine allgemeine Theorie des Substituenteneinflusses auf die Reaktionen von Anionen des Typs 55 sind noch zu wenige experimentelle Ergebnisse vorhanden.



Alkylierungen mit Dimethylsulfat führt nur bei den Sulfiliminen 73c,d und beim Sulfoximin 73e zu einer Reaktion am Heteroatom X.



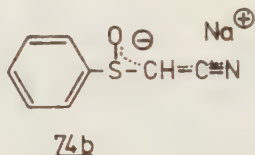
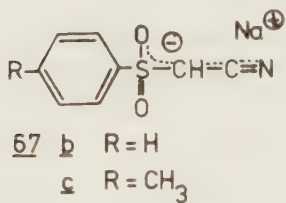
Bei 74c wird ausschließlich die Reaktion am Stickstoff gefunden.

Die Tatsache, daß bei 74e etwas C-Alkylierung und bei 65a ausschließlich Reaktion am Kohlenstoff gefunden wird, läßt sich nicht ohne weiteres erklären. In allen drei Anionen stellt das zentrale Heteroatom (Element der zweiten Achterperiode) eine Mesomeriebarriere dar²⁶⁸. Die Anionen 55 werden deshalb besser durch Struktur 55' wiedergegeben. Dabei ist es jedoch sehr schwierig abzuschätzen, wie sich das zentrale Atom auf die beiden benachbarten Ladungszentren auswirkt.

Formal ist der Hauptunterschied zwischen 67a, 74c und 74e, daß bei 74c ein freies Elektronenpaar am Schwefel ist.

Die Umsetzungen der Salze 55 mit Trimethylchlorsilan erbringen O-Silylierung, sofern solvensgetrennte Ionenpaare eingesetzt werden.

Die Sulfonylacetonitrilsalze 67b,c reagierten mit Trimethylchlorsilan zu etwa gleichen Teilen am Sauerstoff und am Stickstoff.



Das Sulfinylacetonitrilsalz 74b reagierte dagegen nur am Sauerstoff. Die große Reaktionsbereitschaft der Sulfinylgruppe wurde auch bei sulfinylsubstituierten Enolaten beobachtet (vergl. Kap. C 1.2).

Bei den sulfinyl- und sulfonylsubstituierten Carbanionen, kann eine primäre O-Alkylierung bei der Umsetzung mit Dimethylsulfat nicht ausgeschlossen werden; die dabei entstehenden Ylide müßten sich dann vollständig in die C-alkylierten Derivate umwandeln.

Bei der Alkylierung des Benzylphenylsulfoxidanions ist dieser Reaktionsweg sehr unwahrscheinlich: Würde Reaktion am Sauerstoff stattfinden, so sollten auch Produkte isoliert werden, die auf eine Zersetzung, wie bei 75c, oder auf eine Pummerer-Umlagerung 178,179,269 zurückzuführen sind. Bei der Aufarbeitung wurde jedoch nur das C-alkylierte Produkt gefunden.

4 Das Allopolarisierungsprinzip bei ambifunktionellen Anionen, die Elemente der zweiten Achterperiode enthalten

Will man Synthesen mit ambifunktionellen Anionen planen, so geht man allgemein von bekannten Reaktionen des unsubstituierten Systems aus und betrachtet den Einfluß der Substituenten. Als Maß für die Störung wird der Polaritätsindex, der durch die Ladungen an den reaktionsfähigen Zentren A und C bestimmt ist, genommen. Je größer der Polaritätsindex ist, desto mehr ist die Reaktion



an dem Zentrum begünstigt, das die größere Ladungsdichte aufweist. Enthalten die ambifunktionellen Anionen Elemente der zweiten Achterperiode, so ist es oft nicht möglich, die Ladungen mit einfachen HMO-Rechnungen zu bestimmen, da geeignete Parameter nicht greifbar sind. Ladungsberechnungen nach anderen Methoden erfordern ein hohes Maß an Rechenzeit. Erschwerend tritt hinzu, daß die Substituenten oft sehr raumerfüllend sind (z.B. Sulfonyl-²⁷⁰ und Triphenylphosphoniumrest). Die Folge sind unerwartete Konfi-

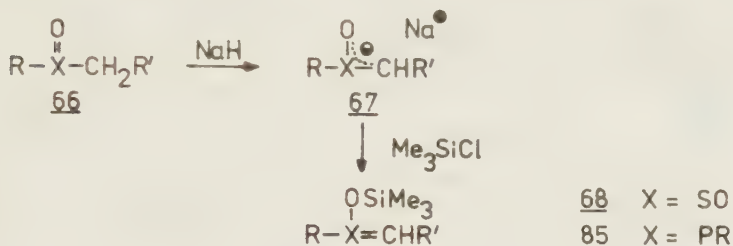
gurationen der Anionen und/oder Behinderung des Angriffs des Elektrophils an der elektronisch begünstigten Position.

Vom präparativen Standpunkt bieten Enolate mit Substituenten, die Elemente der zweiten Achterperiode enthalten, interessante Möglichkeiten: Durch Reduktion, Oxidation oder Alkylierung lassen sich die elektronischen Eigenschaften der Substituenten verändern. Damit kann die Ausbeute von Keton oder Enolether begünstigt werden. Nach erfolgter Reaktion des ambifunktionellen Anions lassen sich die Substituenten oft wieder in die ursprünglichen zurückverwandeln oder durch Reduktion entfernen²⁷¹.

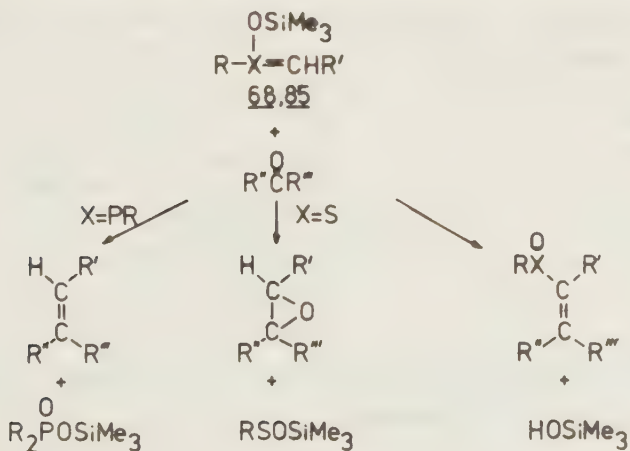
D) Präparative Aspekte

1 Reaktionen der Sulfoniumylide 68 und der Phosphoniumylide 85

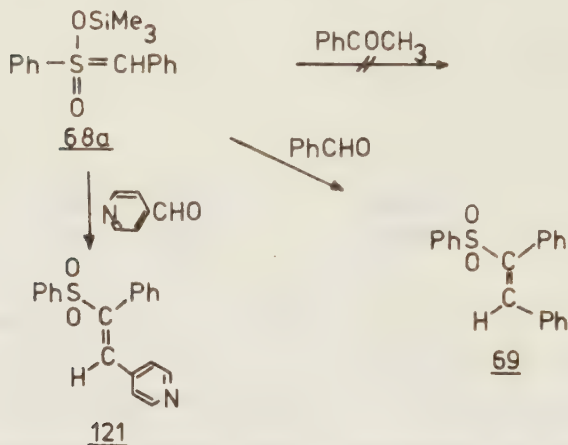
Die Ylide 68 und 85 können in Lösung auf einfache Weise hergestellt werden (siehe Kap. B 3.2.1 und 3.2.3).



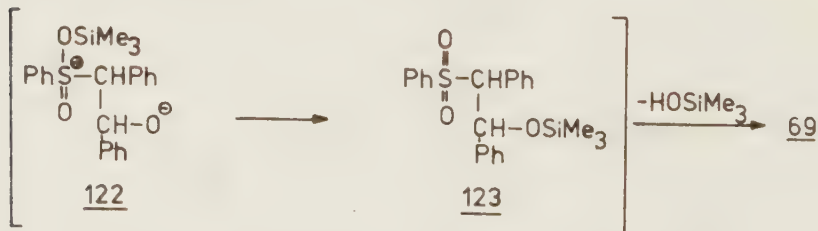
Es wurde bereits erwähnt, daß ihre Hydrolyse zu den Ausgangsverbindungen führt. Bei der Reaktion mit Carbonylverbindungen besteht die Möglichkeit der Olefin- und der Epoxidbildung, wobei Phosphonsäure- oder Sulfensäuresilylester abgespalten werden müßten (Wittigreaktion²⁷² und Epoxidierung mit Schwefelyliden²⁷³), oder es könnten Sulfonyl- oder Phosphonylolefine entstehen aufgrund einer Silylgruppenwanderung^{274,275} im Primärprodukt.



Der letzte der erwähnten Reaktionswege wird tatsächlich beschrieben. Das Schwefelylid 68a reagierte zwar mit Acetophenon nicht, konnte aber mit Benzaldehyd und 4-Pyridinaldehyd in ausgezeichneten Ausbeuten zu den Olefinen 69 und 121 umgesetzt werden.

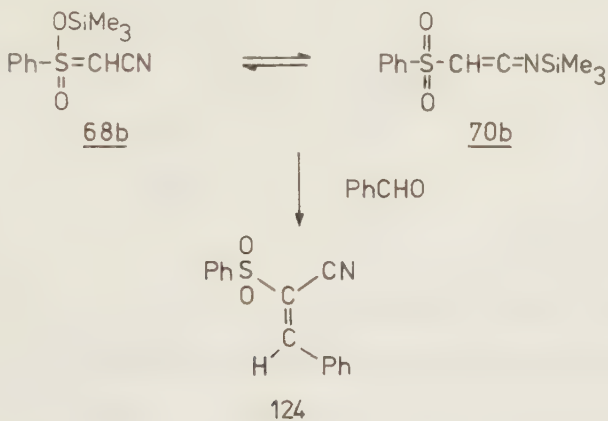


In Hinblick auf den Reaktionsverlauf darf angenommen werden, daß das Ylidkohlenstoffatom den Aldehyd nucleophil angreift, wobei 122 entsteht. Dieses Betain geht unter Silylwanderung in die ungeladene Verbindung 123 über, aus der dann Trimethylsilanol abgespalten wird.

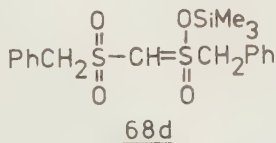


Bei der Kondensation des Salzes 67a mit Benzaldehyd in HMPT wurden nur 14% 69 nachgewiesen.

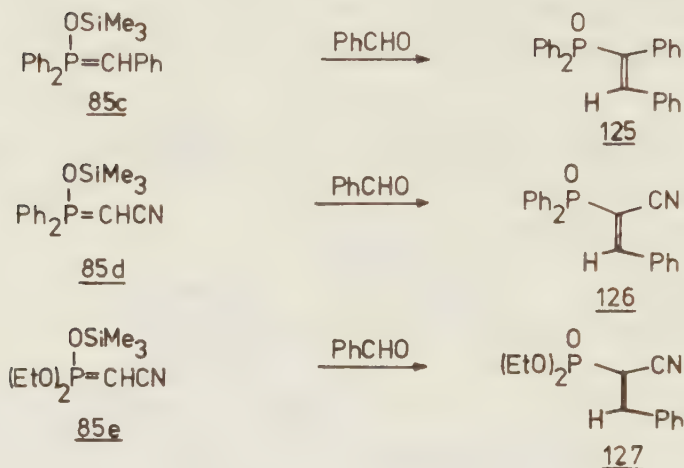
Das Salz 67b ergab bei der Silylierung ein Gemisch dem Schwefelylid 68b und dem Ketimin 70b. Dieses Gemisch reagierte bei Raumtemperatur nur langsam und in mäßigen Ausbeuten mit Benzaldehyd. Bei 90°C jedoch erfolgte die gewünschte Kondensation zu 124 rasch und in guter Ausbeute. Nachdem 94% 124 isoliert werden konnten, lagert sich offenbar das Ketimin 70b in das Schwefelylid 68b um. Ähnliche Umlagerungen wurden von Ruppert^{276,277} bei Trimethylsilylcyanamiden beobachtet.



Das Schwefelylid 68d reagierte mit Benzaldehyd (150°C/5h) nicht, wofür die sterische Abschirmung durch den Sulfonylrest verantwortlich sein dürfte²⁷⁰.



Die Phosphoniumylide 85c-e setzten sich mit Benzaldehyd zu den Olefinen 125, 126 und 127 um.



Die PCCH-Kopplungskonstante in den ^1H -NMR-Spektren erlaubt eine Aussage über die Stereochemie. Ein zur PO-Gruppe transständiges Proton zeigt ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 48 Hz ²⁷⁸. In den Produkten 126 und 127 werden Kopplungskonstanten von 16 und 17 Hz gefunden: Es liegen also die thermodynamisch stabilsten E-Konfigurationen vor, bei denen die sterisch anspruchsvollsten Reste die trans-Positionen einnehmen.

68a setzte sich mit Zimtaldehyd nicht um. Mit Propionaldehyd wurde außer dem Ausgangsprodukt 66a nur ein Harz isoliert.

In Tabelle 36 ist die Herstellung der Olefine 69, 124 und 125 über die Ylide 68 und 85 verglichen mit anderen Synthesemöglichkeiten, die in der Literatur erwähnt sind. Hierbei zeigen sich die Vorteile der neuen Methode.

Tabelle 36 Vergleich der Kondensation von Aldehyden mit den Yliden 68 und 85 zu Olefinen mit anderen in der Literatur erwähnten Kondensationsmethoden:

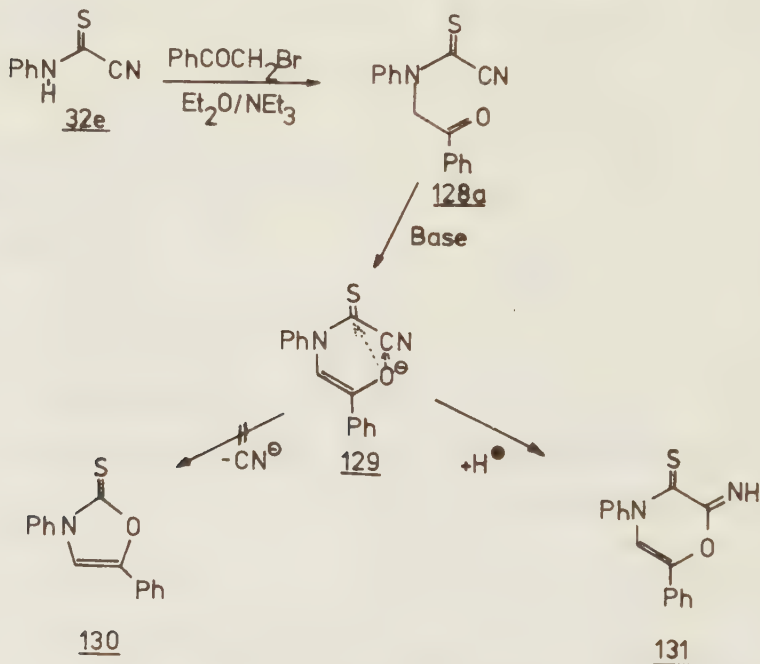
Verbindung	Methode	Temperatur	Zeit	Ausbeute
<u>60</u>	Ylid	RT	1/2h	96%
	Phasentransferkatalyse ²⁷⁹	RT	8h	49%
	Ammoniumacetat/ Piperidin ²⁸⁰	100°C	5h	55%
<u>124</u>	Ylid	RT	1/2h	20%
		RT	15h	60%
		90°C	2h	94%
	Dowex-3 ²⁸¹	-	-	50%
<u>126</u>	Ylid	RT	1/2h	35%
		90°C	2h	85%
	Piperidin/ H ₂ O-Abscheider ²⁸²	100°C	15h	65%

RT = Raumtemperatur

2 Cyclisierung von Thioxamidsäurenitrilderivaten

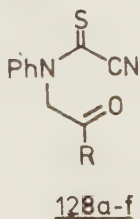
Bei der Alkylierung des Thioxanilsäurenitrilanions 33e mit Phenacylbromid bildet sich 128a, wobei in HMPT als Lösungsmittel noch 5% S-alkyliertes Produkt zu finden sind. Wird die Umsetzung von 32e (die Ausgangsverbindung zu 33e) mit Phenacylbromid in Ether in Gegenwart eines Äquivalents Triethylamin ausgeführt, so erhält man reines 128a in Form gelber Nadeln.

128a ist eine methylenaktive Verbindung, die mit Basen das Anion 129 ergeben sollte. In diesem Anion kann durch nucleophilen Angriff des Sauerstoffatoms am Thiocarbonylkohlenstoff ein fünfgliedriger Ring 130 oder durch Angriff am Nitrilkohlenstoff ein sechsgliedriger Ring 131a gebildet werden. Das Auftreten von 130 wurde nicht beobachtet.



Um die Cyclisierung näher zu untersuchen wurden noch die Thioxanilsäurederivate 128b-f auf ihr Verhalten gegenüber Basen geprüft.

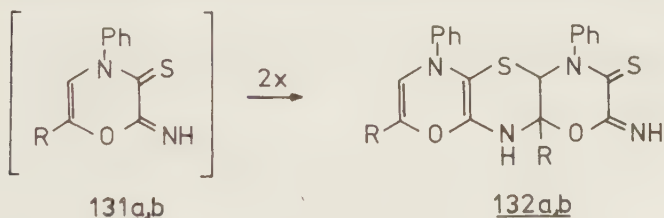
R	R
a Ph	d OMe
b 4-BrC ₆ H ₄	e CO ₂ Et
c Me	f CH ₂ CO ₂ Et



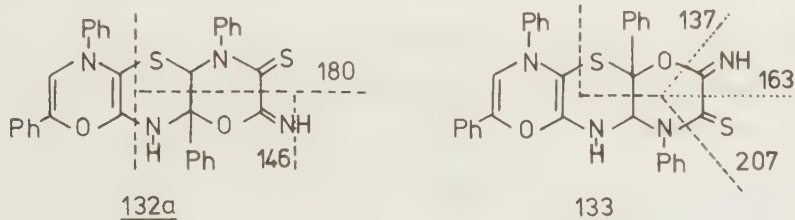
Sie wurden dazu in ethanolischer Lösung unter Zusatz von Triethylamin zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt. Bei 128e,f entstanden schwarze Teere. Bei 128d wurde wieder das Ausgangsprodukt isoliert. Bei 128c trat kein Ringschluß und nur geringe Zersetzung ein.

Bei der Umsetzung von 128a,b wurden in der Hitze kristalline Verbindungen isoliert, deren Verbrennungsanalyse korrekte Werte für 131a,b lieferte.

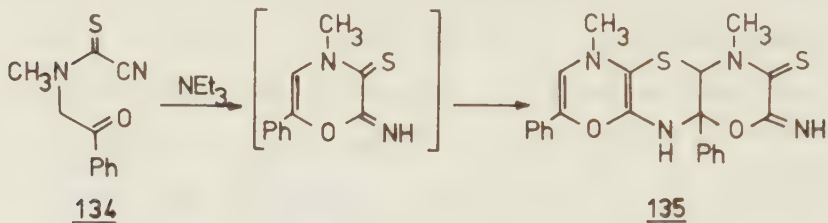
Die IR-Spektren zeigten zwei NH-Banden bei 3440 und 3320 cm^{-1} , so daß deswegen die Strukturen 131a,b nicht in Frage kommen. Das Massenspektrum zeigt ein Zerfallsmuster, das eindeutig auf 132a,b weist.



Demnach dimerisiert 131a,b nach dem Schema einer Diels-Alder-Reaktion (vergl. Lit.²⁸³). Im Fall der Verbindung 128a kristallisierte nach dem Abkühlen der ethanolischen Lösung ein weiterer Feststoff aus, dessen IR-Spektrum deckungsgleich mit dem von 132a war. Das Massenspektrum zeigte, daß es sich hier um das Isomere 133 handeln mußte.



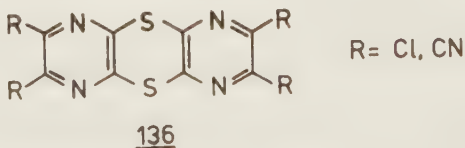
Außer den Verbindungen 128 wurde auch 134 mit Triethylamin behandelt; dabei entstand der Tricyclus 135 in geringer Ausbeute. 135 ließ sich nicht analysenrein gewinnen.



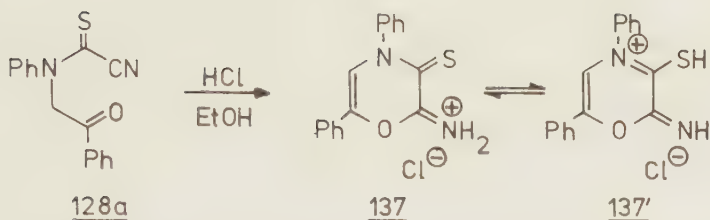
Die Tricyclen 132, 133 und 135 sind extrem schwer löslich. Eine osmometrische Molekülmassenbestimmung war unmöglich. In deuteriertem Dimethylsulfoxid war selbst bei 100°C kein ^1H -NMR-Spektrum zu erhalten.

Mit Trifluoressigsäure und Schwefelsäure fand Zersetzung zu schwarzen Produkten statt.

Verbindungen des Typs 132 und 133 sind bislang noch nicht beschrieben. In der Literatur sind nur die Tricyclen 136 erwähnt, in denen die Heteroatome Positionen wie in 132 und 133 einnehmen^{284,285}.



Wird 128a mit ethanolischer Salzsäure behandelt, so besteht die Möglichkeit, daß das Zwischenprodukt 131 durch Protonierung abgefangen wird. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ethanolische Lösung von 128a ließ sich nach Versetzen mit Ether das Salz 137 gewinnen.



Das ¹H-NMR-Spektrum steht mit **137'** in Einklang. Durch die benachbarte positive Ladung wird die extrem große chemische Verschiebung des olefinischen Protons (D₂CO; δ=8.92 ppm) verständlich. In deuteriertem Methanol findet ein H/D-Austausch an der SH- und NH-Gruppe statt. An der Intensitätsänderung des OH-Signals des Methanols ist zu erkennen, daß zwei Protonen ausgetauscht werden. Im IR-Spektrum wird die leichte Beweglichkeit der Protonen durch eine sehr breite Bande bei 3000 cm⁻¹ dokumentiert.

E) Experimenteller Teil

Verwendete Geräte

^1H -Kernresonanzspektrometer A 60 (Hersteller Varian)

^1H -Kernresonanzspektrometer EM 360 (Hersteller Varian)

(alle ^1H -NMR-Spektren wurden mit Tetramethylsilan als internem Standard gemessen)

IR-Spektralphotometer Modell 125 und Modell 157

(Hersteller Perkin Elmer)

Massenspektrometer MS 902 (Hersteller AEI)

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Standardvorschriften^{286,287}; HMPT wurde nach der Methode von Kloosterziel⁴⁸ absolutiert.

Dünnschichtchromatogramme wurden auf Alufolie Kieselgel 60 F 254 (Schichtdicke 0.20 mm) der Firma E. Merck, Darmstadt, durchgeführt.

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 0.05 - 0.2 mm (70 - 325 mesh ASTM) der Firma E. Merck, Darmstadt, eingesetzt.

1) Allgemeine Alkylierungsvorschrift (s.a. Lit.¹⁸⁾)

In einem im Stickstoffstrom ausgeheizten Schlenkkolben wurden 240 mg Natriumhydrid (10 mmol), das mit Benzol und Ether zuvor gereinigt worden war, in 5 ml absol. HMPT suspendiert. Unter Wasserkühlung wurden 5 mmol Edukt zugegeben. Die Vollständigkeit der Deprotonierung zeigte sich durch die Menge des entwickelten Wasserstoffs an, der in eine pneumatische Wanne zur quantitativen Erfassung eingeleitet wurde. Schwer deprotonierbare Edukte wurden bei 40°C oder 70°C über Nacht in die Salze übergeführt. Höhere Temperaturen führten zur Zersetzung des HMPT¹⁸⁵. Nach vollständiger Deprotonierung wurde die auf 20°C thermostatisierte Lösung auf einmal mit 0.94 ml Dimethylsulfat (DMS) (10 mmol) versetzt. Die Edukte der Kapitel B 2-3 wurden mit 120 mg Natriumhydrid (5 mmol) und 0.47 ml DMS (5 mmol) oder 5 mmol eines anderen Alkylierungsmittels behandelt.

Methoden der Aufarbeitung:

A) Die Reaktionslösung wurde mit 50 ml Ether verdünnt, zur Entfernung des überschüssigen DMS einmal mit 5 ml 2N Dimethylaminlösung und anschließend dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phasen über Magnesiumsulfat wurde der Ether im Vakuum abdestilliert und die Produktzusammensetzung ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

B) Die Reaktionslösung wurde mit 50 ml Ether versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, gründlich mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. War die Ausbeute an Niederschlag kleiner als 90% der Theorie, so wurde die etherische Phase nach Methode A) weiterbehandelt.

C) Das Lösungsmittel HMPT wurde in einer Kugelrohrdestillationsapparatur bei 65-70°C/10⁻² mbar abdestilliert. Hatte keine Alkylierung des Edukts stattgefunden, so konnte neben dem Edukt methyliertes HMPT im ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen werden.

D) Niedrig siedende Produkte wurden unter Verwendung einer Kugel-

rohrdestillationsapparatur bei maximal $50^{\circ}\text{C}/10^{-2}\text{mbar}$ während zwei Stunden in eine auf -78°C gekühlte Falle kondensiert. Die Kondensate enthielten höchstens 12% HMPT (nach Integration des ^1H -NMR-Spektrums).

E) War bei der Alkylierung mit empfindlichen Produkten zu rechnen, so wurde ein 0.5 molarer Ansatz in 0.5 ml deuteriertem DMSO und ein zweiter in 0.5 ml deuteriertem HMPT durchgeführt. Auf diese Weise konnte die Reaktionslösung ohne Aufarbeitung ^1H -NMR-spektroskopisch analysiert werden.

2) Dimethyl-4-propionylphenyl-sulfonium-perchlorat (1d)

4.5 g 4-Methylthiopropiophenon (25 mmol) wurden über Nacht bei 40°C mit 2 ml Fluorsulfonsäuremethylester (etwa 50 mmol) in absolutem Methylenchlorid (30 ml) zur Reaktion gebracht. Das ausgefallene Pulver wurde nach Einengen der Lösung abfiltriert und mit Ether gewaschen. Dieses Salz wurde in 5 ml gesättigte, wäßrige Natriumperchloratlösung gegeben. Dabei bildete sich ein voluminöser Niederschlag, der aus Essigester umkristallisiert wurde. 5.9 g farblose Nadeln, Ausb. 80%, Schmp. $93-94^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): $1700\text{cm}^{-1}(\text{C}=\text{O})$

^1H -NMR (CF_3COOH): δ = 1.31 (t, $J=7\text{Hz}$; 3H, CH_2CH_3), 3.15 (q, $J=7\text{Hz}$; 2H, CH_2CH_3), 3.24 (s, 6H, SCH_3), 7.76 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H), 8.08 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ClO}_5\text{S}$ (295.3) Ber. C 44.73 H 5.12

Gef. C 44.93 H 5.07

3) 2-Ethyl-2-(4-methylthiophenyl)-oxiran (5)

1.45 g 1d (5 mmol) wurden zu 150 mg Natriumhydrid (6.25 mmol) in 5 ml absol. HMPT gegeben. Nach 2 h wurden 10 ml Wasser zugesetzt und das Gemisch dreimal mit Ether extrahiert. Die etherischen Phasen wurden vereinigt, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Dabei blieben 850 mg

farbloses Öl zurück (Ausb. 90%), das im ^1H -NMR-Spektrum keine Verunreinigungen zeigte. Bei der Kugelrohrdestillation gingen bei $100^\circ\text{C}/10^{-2}\text{mbar}$ 520 mg farbloses Öl über. Ausb. 55%.

IR (Film): 3000, 1604, 1500cm^{-1} starke Banden

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.90 (t, $J=7\text{Hz}$; 3H, CH_3), 1.70 (q, $J=7\text{Hz}$; 1H, $-\text{CH}_2-$), 2.06 (q, $J=7\text{Hz}$; 1H, $-\text{CH}_2-$), 2.40 (s, 3H, SCH_3), 2.60 (d, $J=5\text{Hz}$; 1H, OCH_2), 2.86 (d, $J=5\text{Hz}$; 1H, OCH_2), 7.23 (s, 4H, Aromaten-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OS}$ (194.3) Ber. C 67.99 H 7.26 S 16.50

Gef. C 68.05 H 7.14 S 16.68

4) 2-(4-Bromphenyl)-2-ethyl-1.3-dioxolan

In siedendem Benzol wurden mit Wasserabscheider 64.5 g 4-Brompropiophenon (0.3 mol) mit 20 ml Glykol (0.35 mol) unter Toluolsulfonsäurekatalyse (0.2 g)⁵² umgesetzt. Nach 8 h nahm die Wassermenge nicht mehr zu. Die Reaktionsmischung wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung säurefreigewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und das Benzol im Vakuum verdampft. Der Rückstand wurde destilliert. 58.7 g (77%) farbloses Öl. Sdp. $134-136^\circ\text{C}/16\text{mbar}$.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.85 (t, $J=7\text{Hz}$; 3H, CH_2CH_3), 1.88 (q, $J=7\text{Hz}$; 2H, CH_2CH_3), 3.80 (mc, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 7.40 (m, 4H, Aromaten-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ (257.0) Ber. C 51.36 H 5.10

Gef. C 51.65 H 5.13

5) 4-Diphenylphosphinylpropiophenon (1e)

48 g 2-(4-Bromphenyl)-2-ethyl-1.3-dioxolan (173 mmol) wurden unter Stickstoff mit 4.5 g Magnesium (173 mmol) in 200 ml absol. THF in die Grignardverbindung übergeführt; bis zum Einsetzen der Reaktion wurde auf 90°C erhitzt. Nachdem sich alles Magnesium gelöst hatte, wurden unter Eiskühlung 38 g Diphenylchlorphosphin (173 mmol) zugetropft und das Gemisch anschließend 1 h auf 60°C

erhitzt. Nach Abkühlen auf 0°C wurde die Lösung 2 h mit 100 ml 8N Salzsäure gerührt, dreimal mit je 80 ml Benzol ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser säurefreigewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und die Lösungsmittel dann im Vakuum verdampft. Das zurückgebliebene gelbe Öl wurde in 30 ml Benzol aufgenommen und säulenchromatographisch (Säulenlänge 20 cm, Durchmesser 3 cm, Laufmittel Benzol) gereinigt. Nach Abdestillieren des Benzols im Hochvakuum blieben 40 g (74%) farbloses Öl zurück, das sich bis 250°C im Hochvakuum nicht destillieren ließ und das auch nach langem Stehen bei -40°C nicht kristallisierte.

IR (Film): 1692 cm^{-1} (C=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.15 (t, $J=7\text{Hz}$; 3H, CH_2CH_3), 2.85 (q, $J=7\text{Hz}$; 2H, CH_2CH_3), 7.20 (m, 10 H, Aromaten-H), 7.28 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H), 7.70 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{OP}$ (318.1) Ber. C 79.21 H 6.02

Gef. C 78.74 H 6.04

6) 4-Diphenylphosphonylpropiophenon (1f)

8.0 g 1e (25 mmol) wurden mit 10 ml 30proz. Wasserstoffsuperoxid (etwa 100 mmol) in 30 ml Aceton bei 50°C während 2 h oxidiert. Abdestillieren der Lösungsmittel im Vakuum und Reinigen des Produktes wie bei 5) beschrieben, führten zu 5.2 g (62%) nicht destillierbares farbloses Öl.

IR (Film): 1702 cm^{-1} (C=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.20 (t, $J=7\text{Hz}$; 3H, CH_2CH_3), 3.00 (q, $J=7\text{Hz}$; 2H, CH_2CH_3), 7.50 (m, 10 H, Aromaten-H), 7.76 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H), 7.96 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$ (334.1) Ber. C 75.48 H 5.73

Gef. C 76.02 H 5.86

7) Methyl-diphenyl-(4-propionylphenyl)-phosphonium-iodid (1g)

8.0 g 1e (25 mmol) wurden mit 4 ml Methyliodid (50 mmol) in Benzol über Nacht stehengelassen; das abgeschiedene fahlgelbe Öl

wurde in 30 ml Aceton/Wasser (20/1) aufgenommen; nach einigen Stunden kristallisierten 10.0 g (87%) leicht gelbstichige Kuben analysenrein aus. Schmp. 201-202°C.

IR (KBr): 1694 cm^{-1} (C=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH): δ = 1.18 (t, J =7Hz; 3H, CH_2CH_3), 3.07 (q, J =7Hz; 2H, CH_2CH_3), 3.57 (d, J =13.5Hz; 3H, PCH_3), 7.61 (m, 10 H, Aromaten-H), 7.75 (d, J =3Hz; 2H, Aromaten-H), 8.06 (d, J =3Hz; 2H, Aromaten-H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{IOP}$ (460.1) Ber. C 57.38 H 4.82
Gef. C 57.58 H 4.92

8) Umsetzung von 1g mit Natriumhydrid

Analog Vorschrift 3) wurden 2.3 g 1g (5 mmol) mit 150 mg Natriumhydrid (6.25 mmol) umgesetzt. Die eingeeengte Lösung zeigte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ebenso wie das Dünnschichtchromatogramm (Essigester) vier Verbindungen an.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.75 (t, J =7Hz), 1.10 (t, J =7Hz), 1.65 (d, J =7Hz), 1.80 (d, J =7Hz), 2.50 (m), 3.42 (q, J =7Hz; entspricht 1f), 4.96 (m, vinyllische Protonen), 7.40 (m, Aromaten-H)

9) 4-Trimethylsilylpropiophenon (1h)

7.7 g 2-(4-Bromphenyl)-2-ethyl-1,3-dioxolan (30 mmol) (siehe Vorschrift 4) wurden mit 0.72 g Magnesium (30 mmol) in 50 ml absol. THF in die Grignardverbindung übergeführt. Unter Eiskühlung wurden 3.9 ml Trimethylchlorsilan (30 mmol) in 20 ml absol. THF zugetropft und die Mischung anschließend 48 h auf 65°C erwärmt. Nach Abkühlen auf 0°C versetzte man mit 30 ml 8N Salzsäure und rührte bei dieser Temperatur 1 h lang. Das Gemisch wurde dreimal mit je 50 ml Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung säurefreigewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Der ölige Rückstand wurde destilliert. 2.5 g (41%) farbloses Öl. Sdp. 135-136°C/18mbar. n_D^{20} = 1.5122. (Lit.⁵¹

Sdp. 108-109°C/2mbar. $n_D^{25} = 1.5120$).

10) 4-Bromphenylaceton

Eine Natriumethanolatlösung, hergestellt aus 14 g Natrium (0.61 mol) und 200 ml absol. Ethanol, wurde unter Rühren langsam mit einer Mischung von 66 g Essigester (0.75 mol) und 100 g 4-Brombenzylcyanid (0.5 mol) versetzt. Nach 2stdg Erhitzen auf 80°C wurden die Lösungsmittel bei einer Badtemperatur von 120°C abdestilliert. Der erstarrte Rückstand wurde in 200 ml konz. Salzsäure 6 d lang unter Rückfluß erhitzt, nach dem Abkühlen mit Natronplätzchen auf pH 4 eingestellt und die Mischung mit dreimal 80 ml Ether ausgeschüttelt. Die etherische Lösung wurde nach Trocknen über Calciumchlorid eingedampft und der Rückstand destilliert. 65 g (60%) farbloses Öl. Sdp. 85-90°C/10⁻²mbar (Lit.²⁸⁸ Sdp. 111-113°C/3mbar).

IR (Film): 1725 cm⁻¹(C=O)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.10 (s, 3H, CH₃), 3.63 (s, 2H, CH₂), 7.00 (d, J=8.5Hz; 2H, Aromaten-H), 7.40 (d, J=8.5Hz; 2H, Aromaten-H).

C₉H₉BrO (213.1) Ber. C 50.73 H 4.25
Gef. C 50.55 H 4.19

11) 2-(4-Brombenzyl)-2-methyl-1,3-dioxolan

Analog Vorschrift 4) wurden 65 g 4-Bromphenylaceton (0.3 mol) und 20 ml Glykol (0.35 mol) umgesetzt. 58.7 g (77%) farbloses Öl. Sdp. 134-135°C/16mbar oder 90-92°C/10⁻²mbar.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.26 (s, 3H, CH₃), 2.83 (s, 2H, CH₂), 3.75 (mc, 4H, -CH₂CH₂-), 7.10 (d, J=8Hz; Aromaten-H), 7.40 (d, J=8Hz; 2H, Aromaten-H).

C₁₁H₁₃BrO₂ (257.0) Ber. C 51.36 H 5.13
Gef. C 51.39 H 4.99

12) 4-Methylthiophenylaceton (3a)

Aus 2.4 g Magnesium (0.1 mol) und 25.8 g 2-(4-Brombenzyl)-2-methyl-1,3-dioxolan (0.1 mol) wurde in absol. THF die Grignard-Verbindung hergestellt. Unter Eiskühlung wurden 8.9 ml Dimethyldisulfid (0.1 mol) - statt Dimethyldisulfid konnte auch Methylsulfenylchlorid (8.2 g = 0.1 mol) eingesetzt werden - in 30 ml absol. THF tropfenweise zugegeben. Nach 2stdg. Erwärmen auf 70°C wurde bei 0°C mit 60 ml 8N Salzsäure versetzt und über Nacht gerührt. Die mit 100 ml Wasser verdünnte Reaktionslösung wurde dreimal mit 100 ml Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung säurefreigewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Die Destillation bei 105-108°C/10⁻²mbar lieferte jeweils 4.0 g (20%) nicht analysenreines gelbes Öl.

18.3 g 4-Methylthiobenzylcyanid²²⁹ (0.1 mol) mit 10.2 g Essigester (0.1 mol) und Natriumethanolat nach Vorschrift 10) umgesetzt, lieferte 7.2 g (40%) gelbes Öl. Sdp. 105-108°C/10⁻²mbar.

IR (Film): 1712cm⁻¹(C=O)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.06 (s, 3H, CH₃), 2.30 (s, 3H, SCH₃), 3.56 (s, 2H, CH₂), 7.10 (s, 4H, Aromaten-H).

C₁₀H₁₂OS (180.3) Ber. C 66.62 H 6.70 S 17.78
Gef. C 66.83 H 6.87 S 17.56

13) 4-Methylsulfinylphenylaceton (3b)

Nach der Methode von Russell et al.²⁸⁹ wurden 3.6 g 3a (20 mmol) mit 4.0 g 83proz 3-Chlorperbenzoesäure (20 mmol) in 100 ml Chloroform bei -40°C umgesetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung säurefreigewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösung im Vakuum auf 20 ml eingeengt. Über eine Säule (20 cm Länge, 3 cm Durchmesser, Laufmittel Chloroform) wurde das Produkt gereinigt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum blieben 2.35 g (60%) gelbes Öl zurück.

IR (Film): 1712 (C=O), 1030 cm^{-1} (S=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.16 (s, 3H, CH_3), 2.76 (s, 3H, SOCH_3), 3.76 (s, 2H, CH_2), 7.36 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H), 7.60 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (196.3) Ber. C 61.18 H 6.16 S 16.62

Gef. C 60.89 H 6.02 S 16.44

14) 4-Methylsulfonylphenylacetone (3c)

Analog Vorschrift 13).

Aus 3.6 g 3a (20 mmol) und 8.0 g 83proz. 3-Chlorperbenzoesäure (40 mmol). 2.1 g (50%) farblose Nadeln. Schmp. 102-103°C (aus Ethanol).

IR (KBr): 1712 (C=O), 1300 cm^{-1} (O=S=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.23 (s, 3H, CH_3), 3.06 (s, 3H, SO_2CH_3), 3.83 (s, 2H, CH_2), 7.40 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H), 7.86 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ (212.3) Ber. C 56.58 H 5.69 S 15.10

Gef. C 56.85 H 5.70 S 15.21

15) Dimethyl-4'-(2-oxopropyl)-phenyl-sulfonium-tetraphenylboranat (3d)

2.55 g 3a (14 mmol) wurden mit 1.12 ml Fluorsulfonsäuremethyl-ester (14 mmol) in 10 ml absol. Methylenchlorid über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das ölige Produkt mit 5 ml einer gesättigten NatriumtetraphenylboranatLösung versetzt. Der käsige Niederschlag wurde aus Aceton/Wasser (1:1) umkristallisiert. 6.30 g (86%) winzige, farblose Nadelchen. Schmp. 191-192°C.

IR (KBr): 1710 cm^{-1} (C=O)

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 2.20 (s, 3H, CH_3), 3.30 (s, 6H, SCH_3), 3.92 (s, 2H, CH_2), 7.10 (m, 20 H, BPh_4^-), 7.45 (d, $J=8\text{Hz}$; Aromaten-H), 8.00 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H).

$C_{35}H_{35}BOS$ (514.5) Ber. C 81.70 H 6.85 S 6.23
Gef. C 82.14 H 6.93 S 6.19

16) 4-Diphenylphosphinylphenylacetone (3e)

Analog Vorschrift 12).

Aus 1.2 g Magnesium (50 mmol), 13 g 2-(4-Brombenzyl)-2-methyl-1,3-dioxolan (50 mmol) und 11 g Diphenylchlorphosphin (50 mmol). 11.0 g (70%) farbloses nicht destillierbares Öl, das säulen-chromatographisch gereinigt wurde (Säulenlänge 10 cm, Durchmesser 3 cm, Laufmittel Benzol).

IR (Film): 1712 cm^{-1} (C=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.05$ (s, 3H, CH_3), 3.60 (s, 2H, CH_2), 7.20 (mc, 14 H, Aromaten-H).

$C_{21}H_{19}OP$ (318.1) Ber. C 79.21 H 6.02
Gef. C 79.62 H 6.14

17) 4-Diphenylphosphonylphenylacetone (3f)

Analog Vorschrift 6).

Aus 8.0 g 3e (25 mmol) und 10 ml 30proz. Wasserstoffsuperoxid. 5.0 g farbloses nicht destillierbares Öl (60%).

IR (Film): 1716 (C=O), 1050 cm^{-1} (P=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.13$ (s, 3H, CH_3), 3.65 (s, 2H, CH_2), 7.00-7.88 (m, 14 H, Aromaten-H).

$C_{21}H_{19}O_2P$ (334,1) Ber. C 75.48 H 5.73
Gef. C 75.82 H 5.85

18) 4-Trimethylsilylphenylacetone (3g)

Analog Vorschrift 12).

Aus 720 mg Magnesium (30 mmol), 7.75 g 2-(4-Brombenzyl)-2-methyl-1,3-dioxolan (30 mmol) und 3.9 ml Trimethylchlorsilan (30 mmol). 2.0 g (32%) farblose Flüssigkeit. Sdp. $60-62^\circ\text{C}/10^{-2}\text{mbar}$.

IR (Film): 1710 (C=O), 850 cm^{-1} (breit, C-Si).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.25 (s, 9H, SiCH_3), 2.14 (s, 3H, CH_3) 3.69 (s, 2H, CH_2), 7.24 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H), 7.56 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OSi}$ (206.4) Ber. C 69.83 H 8.79

Gef. C 68.90 H 8.80

Der C-Wert ist wegen Carbidbildung zu niedrig.

Molmasse 206 (massenspektroskopisch)

19) Umsetzung von 3d mit Natriumhydrid

2-Methyl-2-(4-methylthiobenzyl)-oxiran (8)

Analog Vorschrift 3).

Aus 2.6 g 3d (5 mmol) und 150 mg Natriumhydrid (6.25 mmol).

Die eingeengte Lösung (730 mg) bestand nach dem $^1\text{H-NMR}$ -spektrum zu 23% aus 3a und 77% Produkt (57% bezogen auf 3d).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.09 (s, 3H, CH_3), 2.40 (s, 5H, SCH_3 und CH_2), 2.60 (m, 2H, OCH_2), 7.20 (m, 4H, Aromaten-H).

Eine Trennung des Gemisches von 3a und 8 wurde nicht vorgenommen.

20) Versuch der Oxidation des Thiopropionsäure-S-phenylesters (9)

4.15 g 9 (25 mmol) in 30 ml Methylenchlorid gelöst wurden bei -50°C mit 6.3 g 83proz. 3-Chlorperbenzoesäure (25 mmol) in 100 ml Methylenchlorid tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung erwärmte sich über Nacht im Kühlschrank auf 0°C . Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuum bei 0°C eingeengt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ließ über die verschiedenen Methylenprotonensignale auf vier Verbindungen schließen.

$\delta(\text{CDCl}_3)$: 2.33 (q, relative Intensität: 3.6)

2.69 (q, " 10.0, entspricht 9)

3.78 (q, " 1.0)

4.14 (q, " 3.2)

Ein analoger Versuch mit der doppelten Menge 3-Chlorperbenzoesäure (50 mmol) brachte die gleichen Produkte, allerdings im

Verhältnis 3.1 : 2.7 : 1.0 : 3.2 (gleiche Reihenfolge wie oben). Das Dünnschichtchromatogramm zeigte in Benzol eine durchgehende Zone von $R_F = 0.2 - 0.8$, in Methylen eine Zone von $R_F = 0.3 - 0.8$.

21) Benzyl-4-methylthiophenylketon (12a)

Zu 15 g Aluminiumchlorid (0.12 mol) und 15.4 g Phenacetylchlorid (0.1 mol) in 75 ml Schwefelkohlenstoff wurden langsam 12.4 g Thioanisol (0.1 mol) getropft. Am nächsten Tag wurde die Mischung auf 300 g Eis gegossen. Nachdem alles Eis getaut war, wurde der schmutziggelbe Niederschlag abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. 20 g (83%) hellgelbe Täfelchen. Schmp. 83-84°C.

IR (KBr): 1692 cm^{-1} (C=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta =$ 2.44 (s, 3H, SCH_3), 4.20 (s, 2H, CH_2), 7.14 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H), 7.30 (s, 5H, Aromaten-H), 7.90 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{OS}$ (242.3) Ber. C 74.34 H 5.82 S 13.23
Gef. C 74.54 H 5.80 S 13.09

22) Benzyl-4-methylsulfinylphenylketon (12b)

Analog Vorschrift 13).

aus 6.0 g 12a (25 mmol) und 6.3 g 83proz. 3-Chlorperbenzoesäure (25 mmol). 4.1 g (63%) farblose Nadeln. Schmp. 88-90°C (aus Ethanol).

IR (KBr): 1694 (C=O), 1042 cm^{-1} (S=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta =$ 2.75 (s, 3H, SOCH_3), 4.31 (s, 2H, CH_2), 7.30 (s, 5H, Aromaten-H), 7.83 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H), 8.16 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (258.3) Ber. C 69.58 H 5.45 S 12.41
Gef. C 69.38 H 5.54 S 12.25

23) Benzyl-4-methylsulfonylphenylketon (12c)

Analog Vorschrift 13).

Aus 6.0 g 12a (25 mmol) und 12.6 g 83proz. 3-Chlorperbenzoesäure (50 mmol). 4.9 g (72%) winzige farblose Nadelchen. Schmp. 161-162°C (aus Ethanol).

IR (KBr): 1700 (C=O), 1295 cm^{-1} (O=S=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.05 (s, 3H, SO_2CH_3), 4.30 (s, 2H, CH_2), 7.30 (s, 5H, Aromaten-H), 8.15 (m, 4H, Aromaten-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ (274.3) Ber. C 65.53 H 5.13 S 11.87
Gef. C 65.59 H 5.26 S 11.61

24) Komplexierung von 14n mit Hexamethylphosphorigsäure-trisamid (14m)

1.6 g 2-Diphenylphosphonylacetophenon (14n) (5 mmol) wurden mit 0.9 ml Hexamethylphosphorigsäuretrisamid (18) (5 mmol) in 5 ml absol. HMPT versetzt und zwei Minuten auf 150°C erhitzt. Abdestillieren des Lösungsmittels im Hochvakuum bei 75°C/10⁻²mbar führte zum Edukt 14n, wie die deckungsgleichen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigten. Für die Alkylierung wurde der obige Ansatz wiederholt, nach Abkühlen mit 120 mg Natriumhydrid (5 mmol) während einer Stunde quantitativ das Natriumsalz von 14m hergestellt und nach Vorschrift 1) alkyliert.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 2.44 (d, J=9Hz; 18 H, NCH_3), 4.50 (s, breit, 2H, CH_2), 7.55 (m, 9H, Aromaten-H), 7.98 (m, 6H, Aromaten-H).

25) Reaktion von Diazoacetophenon mit DMS zu 2-Hydroxyacetophenon (21)

730 mg Diazoacetophenon (15g) (5 mmol) und 0.47 ml DMS (5 mmol) wurden in 5 ml absol. HMPT auf 100-110°C erhitzt. Dabei entwickelten sich während 4 h 110 ml Stickstoff (5 mmol). Nach Abkühlen der Lösung wurden 50 ml absol. Ether zugegeben, wobei

ein hygroskopischer Niederschlag ausfiel (20).

$^1\text{H-NMR}$ von 20 (CDCl_3): δ = 2.65 (d, J =9.5Hz; 18 H, NCH_3), 3.30 (s, 6H, OCH_3 und $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$), 5.26 (s, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 7.50 (m, 3H, Aromaten-H), 7.95 (m, 2H, Aromaten-H).

Der Niederschlag wurde in 5 ml 2N Salzsäure aufgenommen, dreimal mit 10 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten oorganischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung säurefrei-gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. 510 mg (75%) farblose Nadeln. Schmp. 85-86°C (aus Ether).

IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einer nach Lit.⁷⁹ hergestellten Probe waren identisch, Misch.-Schmp. 84-85°C.

IR (KBr): 3380 (O-H), 1695 cm^{-1} (C=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.60 (s, breit, 1H, OH), 4.90 (s, 2H, CH_2), 7.60 (m, 3H, Aromaten-H), 7.96 (m, 2H, Aromaten-H).

26) 1-(4-Methylthiophenyl)-butan-1,3-dion (22a)

46.5 g 4-Methylthioacetophenon²⁹⁰ (280 mmol) wurden in 55 ml absol. Essigester (560 mmol) und 100 ml absol. DMSO gelöst und unter Eiskühlung zu einer Suspension von 7.50 g Natriumhydrid (500 mmol) in 500 ml absol. Cyclohexan getropft. Nach 3stdg Erhitzen unter Rückfluß wurden die leichtsiedenden Lösungsmittel bis zu einer Badtemperatur von 110°C abdestilliert und der Rückstand langsam mit 100 ml 2N Salzsäure versetzt. Der so erhaltene Kristallbrei wurde in 200 ml Chloroform aufgenommen, mit Wasser und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung säurefrei-gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. 38 g (65%) farblose Plättchen. Schmp. 110-111°C (aus Ethanol).

IR (KBr): 1690 (C=O), 1600 cm^{-1} (breit)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Enolform (90%): δ = 2.21 (s, 3H, CH_3), 2.60 (s, 3H, SCH_3), 6.20 (s, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 7.38 (d, J =8Hz; 2H, Aromaten-H), 7.88 (d, J =8Hz; 2H, Aromaten-H).

Ketoform (10%): δ = 2.21 (s, 3H, CH_3), 2.60 (s, 3H, SCH_3), 4.12 (s, 2H, CH_2), 7.38 (d, J =8Hz; 2H, Aromaten-H), 7.88 (d, J =8Hz; 2H, Aromaten-H).

$C_{11}H_{12}O_2S$ (208.3) Ber. C 63.43 H 5.81 S 15.39
Gef. C 63.52 H 5.89 S 15.19

27) 1-(4-Methylsulfinylphenyl)-butan-1.3-dion (22b)

Analog Vorschrift 13).

Aus 5.0 g 22a (25 mmol) und 6.3 g 83proz. 3-Chlorperbenzoesäure (25 mmol). 4.75 g (88%) farblose Nadeln. Schmp. 148-149°C (aus Ethanol).

IR (KBr): 1650 (breit, C=O), 1050 cm^{-1} (S=O)

1H -NMR ($CDCl_3$), liegt nur als Enol vor: δ = 2.24 (s, 3H, CH_3), 2.78 (s, 3H, $SOCH_3$), 6.12 (s, 1H, -CH=), 7.78 (d, J=8Hz; 2H, Aromaten-H), 8.03 (d, J=8Hz; 2H, Aromaten-H).

$C_{11}H_{12}O_3S$ (224.3) Ber. C 58.91 H 5.40 S 14.29
Gef. C 59.06 H 5.43 S 14.25

28) 1-(4-Methylsulfonylphenyl)-butan-1.3-dion (22c)

Analog Vorschrift 13).

Aus 5.0 g 22a (25 mmol) und 12.6 g 83proz. 3-Chlorperbenzoesäure (25 mmol). 4.0 g (72%) farblose Plättchen. Schmp. 135-135.5°C (aus Ethanol).

IR (KBr): 1640 (breit, C=O), 1300 und 1155 cm^{-1} (O=S=O)

1H -NMR ($CDCl_3$), liegt nur als Enol vor: δ = 2.30 (s, 3H, CH_3), 3.18 (s, 3H, SO_2CH_3), 6.30 (s, 1H, -CH=), 8.10 (s, 4H, Aromaten-H).

$C_{11}H_{12}O_4S$ (240.3) Ber. C 54.99 H 5.04 S 13.34
Gef. C 55.19 H 5.04 S 13.45

29) Bismethylthioessigsäuremethylester (24b)

14.2 g Dichloressigsäuremethylester (0.1 mol) und 14 g Natriummethylmercaptid (0.2 mol) wurden in 100 ml siedendem Ether zur

Reaktion gebracht. Nach 5 h wurde der Niederschlag abfiltriert und der Ether im Vakuum verdampft. Der Rückstand wurde destilliert. 5.4 g (33%) farblose Flüssigkeit. Sdp. 98-100°C/18 mbar.

IR (Film): 1740 cm^{-1} (C=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.18 (s, 6H, SCH_3), 3.75 (s, 3H, OCH_3), 4.31 (s, 1H, $-\text{CH}(\text{SR})_2$).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ (166.3) Ber. C 36.13 H 6.06 S 38.57

Gef. C 35.87 H 5.86 S 38.17

30) Phenylsulfonylessigsäuremethylester (24e)

8.2 g Natriumbezolsulfinat (50 mmol) und 4.4 ml Chloressigsäuremethylester (50 mmol) wurden in 100 ml Methanol 2 d zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, die Lösung im Vakuum eingeeengt und der Rückstand destilliert. 8.0 g (77%) farbloses Öl. Sdp. 123-124°C/10⁻²mbar.

IR (Film): 1755 (C=O), 1330 cm^{-1} (O=S=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.64 (s, 3H, OCH_3), 4.14 (s, 2H, CH_2), 7.60 (mc, 3H, Aromaten-H), 7.90 (mc, 2H, Aromaten-H).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ (214.2) Ber. C 50.46 H 4.70 S 14.96

Gef. C 50.55 H 4.86 S 15.20

31) Phenylthio-thioessigsäure-S-methylester (24l)

Zu 22.4 g Chloracetylchlorid (0.2 mol) wurden unter Eiskühlung 9.6 g Methylmercaptan (0.2 mol) kondensiert. Nach einer halben Stunde wurden tropfenweise 20 ml Thiophenol (0.2 mol) in 30 ml Pyridin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit 100 ml Ether verdünnt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit 50 ml 1N Salzsäure gewaschen und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung säurefreigewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Ether im Vakuum verdampft und der Rückstand destilliert. 23 g (59%) hellgelbes Öl. Sdp. 108-109°C/10⁻²mbar.

IR (Film): 1680 cm^{-1} (C=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.28$ (s, 3H, SCH_3), 3.82 (s, 2H, CH_2), 7.29 (mc, 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{OS}_2$ (198.3) Ber. C 54.51 H 5.08 S 32.34

Gef. C 54.72 H 5.03 S 32.19

32) Allgemeine Vorschrift zur besseren Herstellung von
2-Arylthio- und 2-Alkylthio-1-oxoverbindungen

1 mol Natrium wurde in der 20-fachen Menge Ethanol gelöst; zu dieser Lösung wurde unter Eiskühlung 1 mol Thiol kondensiert oder tropfenweise zugegeben. Flüssige Halogencarbonylverbindungen wurden unverdünnt, feste als konzentrierte ethanolische Lösungen während 1/2 h zur Thiolatlösung zugetropft. Nach 1/2 h wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wurde in Ether (200-300 ml) aufgenommen und dreimal mit 50-100 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wurde der Ether im Vakuum verdampft und das Produkt destilliert. Ausbeutevergleich s. Tabelle 9, S. 27.

33) N-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-thioformamid (27e)

8.3 g 4-Aminobenzoesäureethylester (50 mmol) wurden in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und langsam unter Eiskühlung zu 4.5 ml Thionameisensäureethylester (50 mmol) getropft. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. 5.3 g (54%) farblose Nadeln. Schmp. $170-173^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 3300 (N-H), 1720 (C=O), 1560, 1370 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.30$ (t, $J=7\text{Hz}$; 3H, CH_2CH_3), 4.26 (q, $J=7\text{Hz}$; 2H, CH_2CH_3), 7.48 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H), 7.86 (d, $J=8\text{Hz}$; 2H, Aromaten-H), 9.92 und 10.10 (ss, 1H, H-C(S)-), 12.00 und 12.25 (ss, breit, 1H, N-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ (209.3) Ber. C 57.39 H 5.30 N 6.69 S 15.32

Gef. C 57.39 H 5.32 N 6.85 S 15.31

34) Natrium-N-ethoxycarbonylthioformamidat (27f)

Zur Lösung von 890 mg Urethan (10 mmol) in 1.00 g Thionameisensäureethylester (11 mmol) wurden 240 mg Natriumhydrid (10 mmol) gegeben. Nach 1/2 h war die sofort einsetzende Gasentwicklung beendet. Die Reaktionsmischung wurde mit 5 ml absol. Ether versetzt und 2 d im Kühlschrank aufbewahrt. Während dieser Zeit bildete sich ein kristalliner Niederschlag, der unter Stickstoff abgefrittet und mit absol. Ether gewaschen wurde. Das gelbe Pulver wurde über Phosphorpentoxid getrocknet und aufbewahrt.

Ausb. 1.2 g (77%). Zersp. 148°C

IR (Nujol): 1689 (C=O), 1060 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 1.15 (t, J=7Hz; 3H, CH_2CH_3), 3.99 (q, J=7Hz; 2H, CH_2CH_3), 9.43 und 10.17 (ss, 1H, H-C(S)-).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{NNaO}_2\text{S}$ (155.2) Ber. C 30.96 H 3.89 N 9.02

Gef. C 31.05 H 4.22 N 8.74

35) N-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-1-cyanthioformamid (34f)

Die Herstellung erfolgte nach den Angaben der Lit.²⁹¹. Um den angegebenen Schmelzpunkt von 182°C zu erreichen, genügte es nicht, den gebildeten Niederschlag mit Wasser zu waschen und zu trocknen, sondern es mußte viermal aus Petrolether (80-100°C) umkristallisiert werden.

36) Allgemeine Herstellung der Salze 35g-j

5 mmol Senföl 36g-j wurden in 5 ml absol. HMPT gelöst und mit 325 mg Kaliumcyanid (5 mmol) gerührt bis im IR-Spektrum keine N=C=S-Bande (2000 cm^{-1}) zu sehen war. Diese roten Lösungen wurden dann nach Standardvorschrift 1) weiterverarbeitet.

57) 5-Benzyliden-3-methyl-2-methylthio-imidazolin-4-on (54)

1.0 g Benzylidenthiohydantoin (5 mmol) wurde mit 240 mg Natriumhydrid (10 mmol) in 5 ml absol. HMPT während 2 h bei Raumtemperatur zweifach deprotoniert. Unter Wasserkühlung wurden 0.47 ml DMS (5 mmol) zugegen und das Reaktionsgemisch nach 15 Minuten auf Wasser gegossen. Das fahlgelbe Produkt wurde abfiltriert und aus Propanol umkristallisiert. 1.0 g (86%) hellgelbe Nadeln. Schmp. 104-105°C Lit.²⁹² 105°C).

IR (KBr): 1720 (C=O), 1645 (C=C), 1518 cm⁻¹ (C=N)

¹H-NMR : s. Tabelle 17, S. 41

C ₁₂ H ₁₂ N ₂ OS (232.3)	Ber. C 62.04	H 5.20	N 12.06	S 13.80
	Gef. C 62.00	H 5.23	N 11.86	S 13.72

38) Allgemeine Vorschrift zur Silylierung ambifunktioneller Anionen

Nachdem die Natriumsalze, wie bei Vorschrift 1) beschrieben, hergestellt worden waren, wurden die Lösungen mit Eis auf 0°C gekühlt und mit 0.60 ml Trimethylchlorsilan (5 mmol), das mit Chinolin versetzt, frisch destilliert worden war, umgesetzt. Die Lösungen wurden augenblicklich farblos. Nach 5 Minuten wurden sie ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert und anschließend mit Wasser hydrolysiert; dabei wurden bis auf wenige Ausnahmen die Edukte zurückgebildet.

Bei 68a und 68d wurde der Versuch unternommen, die durch Silylierung gebildeten Ylide zu isolieren: Nach Versetzen der Reaktionslösung mit Ether fiel Natriumchlorid aus. Dies war so fein verteilt, daß es nicht abgefrittet werden konnte. Langes Stehen und Zusatz von gemahlenem Natriumchlorid änderte an diesem Zustand nichts. Auch nach dem Abdestillieren des HMPT bei 60°C/10⁻²mbar war die Abtrennung des Natriumchlorids nicht möglich.

39) Umsetzung von 68a mit Acetophenon

Eine nach Vorschrift 38) hergestellte Lösung von 5 mmol 68a in absol. HMPT wurde mit 600 mg Acetophenon (5 mmol) versetzt und eine Stunde auf 80°C erwärmt. Nach Zugabe von 40 ml Wasser fiel ein farbloser Niederschlag aus; dieser war den IR- und ¹H-NMR-Spektren zufolge das Edukt 66a (1.15 g $\hat{=}$ 100%). Die filtrierte Lösung wurde nach Methode A der Vorschrift 1) weiterverarbeitet. Nach Abziehen des Ethers im Vakuum blieben 500 mg (83%) farblose Flüssigkeit zurück. Nach IR- und ¹H-NMR-Spektrum handelte es sich um Acetophenon.

40) 1.2-Diphenylvinyl-phenylsulfon (69)

Eine nach Vorschrift 38) hergestellte Lösung von 68a (5 mmol) in absol. HMPT wurde mit 650 mg frisch destilliertem Benzaldehyd (6 mmol) versetzt und eine halbe Stunde gerührt. Nach Zugabe von 40 ml Wasser fiel ein farbloser Niederschlag aus, der aus Ethanol umkristallisiert wurde. 1.53 g (96%) farblose Nadeln. Schmp. 178-179°C (Lit.²⁷⁹ 179°C).

IR (KBr): 1640 (C=C), 1300 und 1150 cm⁻¹ (O=S=O)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.90 bis 7.86 (m, 15 H, Aromaten-H), 8.00 (s, 1H, -CH=)

Die Substanz ist nach IR- und ¹H-NMR-Spektrum identisch mit der in Lit.²⁷⁹ beschriebenen. Die Aufarbeitung der filtrierten Lösung nach Methode A lieferte den Überschuß Benzaldehyd und Hexamethyldisiloxan.

41) Silylierung von 67b und anschließende Hydrolyse zum Phenylsulfonylacetamid (71b)

Analog Vorschrift 38).

Nach Zugabe von 40 ml Wasser fiel kein Niederschlag aus; die Lösung wurde nach Methode A der Vorschrift 1) aufgearbeitet. Der farblose Rückstand zeigte im ¹H-NMR-Spektrum die Signale

des Edukts 66b und des Phenylsulfonylacetamids (71b), wie durch unabhängige Synthese nach Lit. ²⁹³ bewiesen wurde.

IR (KBr): (Die Banden des Edukts sind nicht aufgeführt).

3400, 3300 (NH₂), 1640 cm⁻¹ (C=O)

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.40 (s, 2H, CH₂), 7.70 (m, 5H, Aromaten-H), 8.40 (s, breit, 1H, NH), 8.70 (s, breit, 1H, NH).

42) Silylierung von 67c und Hydrolyse zum Toluylsulfonyl-acetamid (71c)

Analog Vorschrift 41).

Die Anwesenheit von 71c wurde durch unabhängige Synthese nach Lit. ²⁹³ über die IR- und ¹H-NMR-Spektren nachgewiesen.

IR (KBr): (Die Banden des Edukts sind nicht aufgeführt).

3400, 3300 (NH₂), 1640 cm⁻¹ (C=O)

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.33 (s, 3H, CH₃), 3.40 (s, 2H, CH₂), 7.50 (m, 4H, Aromaten-H), 8.32 (s, breit, 1H, NH), 8.58 (s, breit, 1H, NH).

43) Deprotonierung von 73a

1.08 g 73a (5 mmol) wurden in 5 ml absol. HMPT gelöst und mit 560 mg frisch sublimiertem Kalium-tert.-butylat (5 mmol) versetzt. Zu dieser Lösung wurde bei 0°C langsam 3.3 ml einer 15proz. n-Butyllithiumlösung in Hexan getropft. Nach 1/4 h wurden die leicht siedenden Komponenten bei Eiskühlung im Vakuum abdestilliert. Die so erhaltene Salzlösung in HMPT wurde dann nach Standardbedingungen alkyliert.

44) S-Phenacyl-S-phenyl-N-tosyl-sulfilimin (73d)

2.93 g S-Methyl-S-phenyl-N-tosyl-sulfilimin¹⁸⁹ (10 mmol) und 1.36 g Benzoessäuremethylester (10 mmol) wurden in 25 ml absol. DMSO mit 480 mg Natriumhydrid (20 mmol) versetzt. Unter

leichter Erwärmung trat Wasserstoffentwicklung ein, die nach 2 h beendet war. Die Reaktionslösung wurde dann auf 100 ml Eiswasser gegossen und so lange mit 2N Schwefelsäure angesäuert bis die Menge des Niederschlags nicht mehr zunahm. 2.0 g (50%) farblose Nadeln. Schmp. 137-138°C (aus Ethanol).

IR (KBr): 1695 (C=O), 1608, 1600, 1295, 1145, 1085, 982 cm⁻¹ (S=N)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.35 (s, 3H, CH₃), 4.40 (d, J=16 Hz; 1H, -HCH-), 4.48 (d, J=16 Hz; 1H, -HCH-), 7.60 (m, 14 H, Aromaten-H).

C₂₁H₁₉NO₃S₂ (397.5) Ber. C 63.45 H 4.82 N 3.52 S 16.13

Gef. C 63.79 H 4.95 N 3.39 S 16.12

45) S-Benzyl-S-phenyl-N-tosyl-sulfoximin (73e)

7.4 g S-Benzyl-S-phenyl-N-tosyl-sulfilimin¹⁸⁹ (20 mmol) wurden mit 5.2 g 83proz. 3-Chlorperbenzoesäure (20 mmol) bei Raumtemperatur über Nacht in 100 ml Chloroform behandelt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und die Lösung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung säurefreigewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert. 2.4 g (31%) farblose quadratische Nadeln. Schmp. 148-149°C.

IR (KBr): 1600, 1540, 758 cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.30 (s, 3H, CH₃), 4.75 (s, 2H, CH₂), 7.20 (m, 14 H, Aromaten-H).

C₂₀H₁₉NO₃S₂ (385.5) Ber. C 62.31 H 4.96 N 3.63 S 16.63

Gef. C 62.06 H 4.97 N 3.57 S 16.68

46) 2-Methyl-2.3-diphenyl-oxiran (76)

5 mmol 74c (hergestellt nach Vorschrift 1) aus 73c) wurden mit 600 mg Acetophenon (5 mmol) 1/2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung A der Vorschrift 1) wurden 840 mg (80%) farbloses Öl isoliert. 76 unabhängig nach Lit.²⁹⁴ synthetisiert hatte das gleiche ¹H-NMR-Spektrum.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.06 (s, 3H, CH_3), 4.05 (s, 1H, -CH-), 6.95 (m, 10 H, Aromaten-H).

47) Alkylierung von 74c mit DMS zu N-Methyl-N-phenylthio-
toluolsulfonsäureamid (77) und trans-Stilben (78)

Analog Vorschrift 1), Aufarbeitung C.

Der Rückstand war ein farbloses Öl mit farblosen Nadeln. Die Kristalle wurden auf einer Tonplatte vom anhaftenden Öl befreit. 300 mg (66%) farblose Nadeln. Schmp. $123-124^\circ\text{C}$, Misch.-Schmp. mit trans-Stilben 124°C . Die Tonplatte wurde im Mörser zermahlen und mit Methylenchlorid ausgekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein gelbes Öl, das durch präparative Dickschichtchromatographie gereinigt wurde (Laufmittel Methylenchlorid, R_F = 0.2). 440 mg (30%) farbloses Öl, das thermisch nicht beständig ist.

IR (Film): 1600, 1325 (breit), 1165 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.33 (s, 3H, CH_3), 2.63 (s, 3H, NCH_3), 7.40 (m, 9H, Aromaten-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}_2$ (293.4) Ber. C 57.31 H 5.15 N 4.77 S 21.85
Gef. C 55.46 H 4.92 N 4.42 S 20.88

Da die Probe noch Methylenchlorid enthielt, waren die Analysenwerte zu niedrig.

48) Versuch 85a mit Benzaldehyd abzufangen

Nach der Standardvorschrift 38) für Silylierungen wurde unmittelbar nach der Zugabe des Trimethylchlorsilans 600 mg Benzaldehyd (6.0 mmol) zur Reaktionsmischung gegeben. Nach einer halben Stunde wurde in einer Kugelrohrdestillationsapparatur destilliert. Das Destillat bei $65^\circ\text{C}/10^{-2}\text{ mbar}$ enthielt nur HMPT und Benzaldehyd. Der Rückstand zeigte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur die Signale von 86 (s. Tabelle 25, S. 58).

49) 4-[2-Phenyl-(2-phenylsulfonyl)-vinyl]-pyridin (121)

Analog Vorschrift 40).

Aus 1.15 g 66a (5 mmol), 120 mg Natriumhydrid (5 mmol), 0.60 ml Trimethylchlorsilan (5 mmol) und 600 mg 4-Pyridinaldehyd (6 mmol). 1.49 g (93%) farblose Nadeln. Schmp. 201-202°C (aus Ethanol).

IR (KBr): 1600, 1305 und 1150 cm^{-1} (O=S=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.80 bis 7.76 (m, 12 H, Aromaten-H), 7.90 (s, 1H, -CH=), 8.50 (d, J=6Hz; 2H, H-2 und H-6 des Pyridinrings).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ (321.4) Ber. C 71.00 H 4.70 N 4.36 S 9.97

Gef. C 70.95 H 4.68 N 4.07 S 9.86

50) Kondensation von 67a mit Benzaldehyd

Eine Lösung von 67a (5 mmol) wurde nach Vorschrift 1) hergestellt. Nach Zugabe von 600 mg Benzaldehyd (6 mmol) wurde 1/2 h bei Raumtemperatur gerührt. Versetzen mit 40 ml Wasser führte zu einem farblosen Niederschlag (1.15 g), der nach dem Trocknen über Phosphorpentoxid $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch analysiert wurde. Danach bestanden 14% des Niederschlags aus 69; der Rest war Edukt 66a.

51) 1-Phenylsulfonylzimtsäurenitril (124)

Analog Vorschrift 40).

Aus 900 mg 66b (5 mmol), 120 mg Natriumhydrid (5 mmol), 0.60 ml Trimethylchlorsilan (5 mmol) und 600 mg Benzaldehyd (6 mmol). Reaktionszeit 2 h bei 90°C. 1.25 g (94%) farblose Nadeln. Schmp. 135-136°C (aus Ethanol) (Lit.²⁸¹ 135-136°C). Ausbeuten bei anderen Bedingungen s. Tabelle 36, S. 101.

IR (KBr): 2210 (CN), 1605 (C=C), 1295 und 1150 cm^{-1} (O=S=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.30 bis 8.10 (m, 10 H, Aromaten-H), 8.18 (s, 1H, -CH=).

Nach den IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist die Verbindung mit der in Lit.²⁸¹ beschriebenen identisch.

52) Versuch der Kondensation von 68d mit Benzaldehyd

5 mmol 68d in HMPT, nach Vorschrift 38) hergestellt, wurden mit 600 mg Benzaldehyd (6 mmol) umgesetzt. Nach 5 stdg Erhitzen auf 150°C wurde die Lösung abgekühlt und ein ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung angefertigt. Es wurde kein Benzaldehyd verbraucht und das Ylid 68d wurde teilweise zersetzt. Nach Hydrolyse wurden 1.1 g (67%) 66d zurückgewonnen.

53) 1.2-Diphenylvinyl-diphenyl-phosphinoxid (125)

Analog Vorschrift 40).

Aus 1.45 g Benzylidiphenylphosphinoxid (5 mmol), 120 mg Natriumhydrid (5 mmol), 0.60 ml Trimethylchlorsilan (5 mmol) und 600 mg Benzaldehyd (6 mmol). Reaktionszeit 2 h bei 90°C. 1.60 g (85%) farblose Nadeln. Schmp. 151-152°C (aus Ethanol), (Lit.²⁹⁵ 153°C).

IR (KBr): 1600, 1590, 1200 cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.90 bis 8.00 (m, Aromaten-H und -CH=).

Nach dem IR-Spektrum ist die Verbindung mit der in Lit.²⁹⁵ beschriebenen identisch.

54) 1-Diphenylphosphonylzimtsäurenitril (126)

Analog Vorschrift 40).

Aus 1.20 g Diphenylphosphonylacetonitril (5 mmol), 120 mg Natriumhydrid (5 mmol), 0.60 ml Trimethylchlorsilan (5 mmol) und 600 mg Benzaldehyd (6 mmol). Reaktionszeit 2 h bei 90°C. 1.40 g (85%) farblose Nadeln. Schmp. 182-183°C (Lit.²⁸² 172°C). Eine unabhängig nach Lit.²⁸² hergestellte Probe hatte eine Schmp. von 183°C. Misch.-Schmp. 182-183°C.

IR (KBr): 2210 (CN), 1605 (C=C), 1580, 1200 cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.40 bis 8.10 (m, 15 H, Aromaten-H), 8.38 (d, J=17Hz; 1H, -CH=).

55) 1-Diethoxyphosphonylzimtsäurenitril (127)

Analog Vorschrift 40).

Aus 900 mg Diethoxyphosphonylacetonitril (5 mmol), 120 mg Natriumhydrid (5 mmol), 0.60 ml Trimethylchlorsilan (5 mmol) und 600 mg Benzaldehyd (6 mmol). Reaktionszeit 2 h bei 90°C. Nach Zugabe von 40 ml Wasser wurde die Lösung nach Vorschrift 1) Methode A aufgearbeitet und der Rückstand mit Kugelrohrdestillationsapparatur destilliert. 820 mg (61%) farblose Flüssigkeit. Sdp. 140°C/10⁻² mbar.

IR (Film): 2210 (CN), 1600, 1250 cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (t, J=7Hz; 6H, CH₂CH₃), 4.22 (dq, J₁=7Hz, J₂=7Hz; 4H, CH₂CH₃), 7.40 (m, 3H, Aromaten-H), 7.86 (m, 2H, Aromaten-H), 8.00 (d, J=16 Hz; 1H, -CH=).

Eine nach Lit.²⁸² hergestellte Probe lieferte die gleichen IR- und ¹H-NMR-Spektren.

56) Versuch der Kondensation von 68a mit Zimtaldehyd

Analog Vorschrift 40).

Aus 1.15 g Benzylphenylsulfon (5 mmol), 120 mg Natriumhydrid (5 mmol), 0.60 ml Trimethylchlorsilan (5 mmol) und 790 mg Zimtaldehyd (6 mmol). Reaktionszeit 5 h bei 90°C. Nach Zugabe von 40 ml Wasser fiel 1.10 g farbloser Niederschlag aus, der über die IR- und ¹H-NMR-Spektren als 66a (96%) identifiziert wurde. Aufarbeiten der filtrierten Lösung nach Methode A der Vorschrift 1) lieferte 700 mg (89%) farblose Flüssigkeit. Nach den IR- und ¹H-NMR-Spektren handelte es sich Zimtaldehyd.

57) Versuch der Kondensation von 68a mit Propionaldehyd

Analog Vorschrift 40).

Aus 1.15 g Benzylphenylsulfon (5 mmol), 120 mg Natriumhydrid (5 mmol), 0.60 ml Trimethylchlorsilan (5 mmol) und 350 mg Propionaldehyd (6 mmol). Nach 1 h bei Raumtemperatur wurden

40 ml Wasser zur Reaktionslösung gegeben. Es fielen 1.05 g (91%) farbloser Niederschlag aus, der über die IR- und ^1H -NMR-Spektren als 66a identifiziert wurde. Aufarbeiten der filtrierten Lösung nach Methode A der Vorschrift 1) lieferte ein klebriges Harz.

58) N-Phenacyl-N-phenyl-1-cyanthioformamid (128a)

8.0 g N-Phenyl-1-cyanthioformamid (50 mmol) wurden in 25 ml absol. Ether vorgelegt und tropfenweise mit 10 g Phenacylbromid (50 mmol) in 25 ml absol. Ether versetzt. Dazu wurden 7 ml Triethylamin (50 mmol) in 25 ml absol. Ether getropft, wobei ein voluminöser farbloser Niederschlag entstand. Dieser wurde am nächsten Tag abfiltriert und mit Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Säulenlänge 10 cm, Durchmesser 3 cm, Laufmittel Chloroform). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer kristallisierte der Rückstand langsam unter Selbsterwärmung. 11.0 g (79%) gelbe Nadeln. Schmp. 50-51°C (aus Ethanol).

IR (KBr): 2220 (CN), 1700 cm^{-1} (C=O)

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 4.70 (s, 2H, CH_2), 7.38 (mc, 8H, Aromaten-H), 8.00 (m, 2H, Aromaten-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}$ (280.3) Ber. C 68.54 H 4.31 N 9.99 S 11.43

Gef. C 68.74 H 4.38 N 9.73 S 11.40

59) 2.3.4a.10a-Tetrahydro-2-imino-4.6.8.10a-tetraphenyl-3-thiono-1.4-oxazino[5'.6':2.3]-1.4-thiazino[5.6-b]-1.4-oxazin (132a)

8.4 g 128a (30 mmol) wurden in 100 ml absol. Ethanol mit drei Tropfen Triethylamin 2 h zum heftigen Sieden erhitzt. Die glitzernden Kristalle wurden in der Hitze abfiltriert und über Calciumchlorid getrocknet. 2.8 g (34%) ockerfarbenes Pulver. Schmp. 251°C.

IR (KBr): 3440 (N-H), 3320 (N-H), 1710, 1660, 1605, 1405,
1345 cm^{-1}

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ (560.7) Ber. C 68.54 H 4.31 N 9.99 S 11.43
Gef. C 68.64 H 4.49 N 9.61 S 11.50

MS (70 eV, T = 230°C): m/e = 560 (2%, M^+), 280 (100%, $\text{M}^+/2$),
180 (52.5%), 146 (9%).

60) 2.3.4a.10a-Tetrahydro-2-imino-4.7.9.10a-tetraphenyl-3-thiono-
1.4-oxazino[2'.3':5.6]-1.4-thiazino[2.3-b]-1.4-oxazin (133)

Aus dem erkalteten Filtrat des vorstehenden Versuchs schied sich
ein beigefarbiger Niederschlag ab. Dieser wurde abgetrennt und
über Calciumchlorid getrocknet. 1.0 g (12%) beides Pulver.
Zers.-P. 141-146°C.

IR (KBr): 3440 (N-H), 3320 (N-H), 1710, 1660, 1605, 1405,
1345 cm^{-1}

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ (560.7) Ber. C 68.54 H 4.31 N 9.99 S 11.43
Gef. C 67.00 H 4.40 N 8.67 S 10.86
Ber. mit 1 Ethanol C 67.30 H 4.98 N 9.23 S 10.56

MS (70 eV, T = 170°C): m/e = 560 (22%, M^+), 280 (100%, $\text{M}^+/2$),
207 (12%), 163 (15.5%), 137 (24%).

61) 8.10a-Bis-4-bromphenyl-2.3.4a.10a-tetrahydro-2-imino-
4.6-diphenyl-3-thiono-1.4-oxazino[5'.6':2.3]-1.4-thiazino
[5.6-b]-1.4-oxazin (132b)

Zu 4.85 g N-Phenyl-1-cyanthioformamid (30 mmol) und 8.30 g
4-Bromphenacylbromid (30 mmol) in 50 ml Ether wurden langsam
4.8 ml Triethylamin (30 mmol) in 30 ml Ether zugetropft. Der
entstandene Niederschlag wurde nach 1 h abgesaugt und die Lö-
sung eingeeengt. Der Rückstand wurde mit drei Tropfen Triethyl-
amin in 100 ml Ethanol 2 h zum heftigen Sieden erhitzt. 2.04 g
(19%) braunes Pulver wurde in der Hitze abfiltriert und über
Calciumchlorid getrocknet. Zers.-P. 180°C.

IR (KBr): 3440 (N-H), 3320 (N-H), 1710, 1660, 1600, 1345 cm^{-1}

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ (234.5) Ber. C 53.42 H 3.68 N 7.80 S 8.92

Gef. C 53.26 H 3.11 N 7.71 S 9.02

MS (70 eV, T = 285°C): m/e = 718 (0.2%, M^+), 359 (21%, $\text{M}^+/2$), 223 (2%), 36 (100%).

62) Versuch der Cyclisierung von N-Acetonyl-N-phenyl-1-cyanthioformamid (128c)

Analog Vorschrift 61).

Aus 4.85 g N-Phenyl-1-cyanthioformamid (30 mmol), 2.7 g Chloracetone (30 mmol) und 4.8 ml Triethylamin (30 mmol). Es schieden sich keine Kristalle ab; deshalb wurde die Lösung im Vakuum eingengt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte, daß keine Cyclisierung eingetreten war.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.30 (s, 3H, CH_3), 4.00 (s, 2H, CH_2), 7.24 (m, 5H, Aromaten-H).

63) Versuch der Cyclisierung von N-(1-cyanthioformyl)-N-phenyl-aminoessigsäuremethylester (128d)

Analog Vorschrift 61).

Aus 3.50 g N-Phenyl-1-cyanthioformamid (23 mmol), 3.50 g Bromessigsäuremethylester (23 mmol) und 3.3 ml Triethylamin (23 mmol). Da sich keine Kristalle bildeten, wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Kugelrohrdestillationsapparatur destilliert. 1.70 g (31%) gelbe Flüssigkeit (128d). Sdp. 120-124°C/10⁻²mbar.

IR (Film): 2220 (CN), 1750 cm^{-1} (C=O)

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 3.74 (s, 3H, OCH_3), 4.00 (s, 2H, CH_2), 7.30 (mc, 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (234.3) Ber. C 56.39 H 4.30 N 11.95 S 13.68

Gef. C 56.22 H 4.52 N 11.72 S 13.40

64) Versuch der Cyclisierung von N-(1-cyanthioformyl)-N-phenyl-aminobrenztraubensäureethylester (128e)

Analog Vorschrift 61).

Aus 4.85 g N-Phenyl-1-cyanthioformamid (30 mmol), 5.90 g Brombrenztraubensäureethylester (30 mmol) und 4.8 ml Triethylamin (30 mmol). Nach 1/2 h hatte sich ein Teer gebildet, der nur mit rauchender Salpetersäure beseitigt werden konnte.

65) Versuch der Cyclisierung von 4-[N-(1-Cyanthioformyl)-N-phenyl]-amino-3-oxo-buttersäureethylester (128f)

Analog Vorschrift 61).

Aus 4.85 g N-Phenyl-1-cyanthioformamid (30 mmol), 6.30 g 4-Brom-3-oxo-buttersäureethylester (30 mmol) und 4.8 ml Triethylamin (30 mmol). Nach 1/2 h hatte sich ein Teer gebildet, der in DMF langsam in Lösung ging.

66) 2.3.4a.10a-Tetrahydro-2-imino-4.6-dimethyl-8.10a-diphenyl-3-thiono-1.4-oxazino[5'.6':2.3]-1.4-thiazino[5.6-b]-1.4-oxazin (135)

Analog Vorschrift 61).

Aus 1.0 g N-Methyl-1-cyanthioformamid (10 mmol), 2.0 g Phenacylbromid (10 mmol) und 1.6 ml Triethylamin (10 mmol). Nach 1 h Erhitzen in Ethanol wurde die Lösung im Vakuum eingeeengt und der teerige Rückstand mit 25 ml Aceton versetzt. Am nächsten Tag ließ sich die Lösung filtrieren. 300 mg (14%) hellbraunes Pulver blieben zurück. Zers.-P. 212-218°C.

IR (KBr): 3360 (N-H), 3220 (N-H), 1695, 1635, 1600, 1560, 1400, 1240, 1160 cm⁻¹

$C_{22}H_{20}N_4O_2S_2$ (436.6) Ber. C 60.53 H 4.62 N 12.83 S 14.69
Gef. C 56.44 H 5.28 N 11.35 S 13.82
Ber. mit 1 Ethanol C 59.74 H 5.43 N 11.73 S 13.29

MS (70 eV, T = 195°C): m/e = 436 (24%, M⁺), 218 (18%, M⁺/2), 185 (100%, M⁺/2 - SH), 146 (17%), 118 (38%).

67) 2.3-Dihydro-4.6-diphenyl-3-thiono-1.4-oxazin-2-iminium-
chlorid (137)

5.60 g 128a (20 mmol) wurden in 50 ml absol. Ethanol gelöst. Unterwasserkühlung wurde in diese Lösung während 15 Minuten ein langsamer Strom von Chlorwasserstoff (2 Blasen in 5 Sekunden) eingeleitet. Nachdem die Reaktionslösung mit 200 ml absol. Ether versetzt worden war, fiel ein käsiger Niederschlag aus. 1.90 g (30%) farblose Nadeln. Schmp. 200°C (Zers.) (aus Ethanol/Ether)

IR (KBr): 3000 (breit), 1495, 1405, 762, 695 cm⁻¹

¹H-NMR (DOCD₃): δ = 7.50 (s, 5H, Aromaten-H), 7.70 (s, 5H, Aromaten-H), 8.92 (s, 1H, -CH=).

$C_{16}H_{13}ClN_2OS$ (316.8) Ber. C 60.66 H 4.13 N 8.84 S 10.12
Gef. C 60.82 H 4.37 N 8.94 S 9.90

Tabella 37 Q_0/Q_C -Werte und Gesamtausbeuten (%) bei den einzelnen Alkylierungsreaktionen

Salz	Q_0/Q_C (% Gesamtausbeute)			Alkylierungs- mittel
	1	2	3	
2a	7.4 (89)	7.5 (92)	7.5 (91)	DMS
b	>30 (92)	>30 (92)	>30 (90)	"
c	2.4 (94)	2.6 (94)	2.6 (93)	"
e	2.0 (90)	2.0 (87)	1.7 (88)	"
f	8.6 (86)	7.2 (80)	8.7 (90)	"
h	2.1 (94)	2.1 (95)	2.1 (92)	"
4a	0.7 (93)	0.7 (94)	0.7 (89)	"
b	3.0 (86)	3.0 (82)	3.1 (92)	"
c	0.6 (92)	0.6 (97)	0.7 (91)	"
e	0.5 (87)	0.5 (90)	0.5 (89)	"
f	0.8 (96)	0.8 (94)	0.8 (99)	"
g	0.4 (89)	0.4 (93)	0.4 (92)	"
13a	5.0 (94)	5.1 (93)	5.0 (92)	"
b	>30 (89)	>30 (92)	>30 (93)	"
c	9.4 (90)	9.5 (92)	9.3 (87)	"
15a	>30 (90)	>30 (89)	>30 (88)	"
b	>30 (92)	>30 (92)	>30 (90)	"
c	>30 (96)	>30 (89)	>30 (95)	"
e	10.2 (90)	10.0 (90)	10.8 (85)	"
f	0.8 (92)	0.7 (90)	1.0 (90)	"
g	0.9 (86)	0.8 (88)	0.5 (67)	"
h	0.6 (90)	0.8 (86)	0.5 (92)	"
i	<0.05 (76)	<0.05 (90)	<0.05 (82)	"
	<0.05 (86)	<0.05 (72)		$\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$
j	<0.05 (92)	<0.05 (89)	<0.05 (90)	DMS
	<0.05 (88)	<0.05 (92)		$\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$
k	0.2 (20)	0.2 (16)	0.2 (19)	DMS
l	2.0 (40)	2.1 (36)	2.0 (35)	"
m	5.8 (91)	5.4 (88)	5.4 (88)	"
n	3.3 (93)	3.1 (91)	3.0 (92)	"
o	<0.05 (89)	<0.05 (90)	<0.05 (90)	"
p	>30 (90)	>30 (86)	>30 (87)	"
17a	1.8 (70)	1.9 (72)	2.2 (56)	"
b	>30 (93)	>30 (95)	>30 (95)	"
c	>30 (86)	>30 (90)	>30 (89)	"
d	1.2 (92)	1.2 (94)	1.2 (82)	"
e	1.3 (91)	1.4 (90)	1.3 (90)	"
f	>30 (82)	>30 (87)	>30 (90)	"
23a	6.9 (90)	6.8 (92)	6.8 (83)	"
b	>30 (94)	>30 (96)		"
c	2.5 (90)	2.5 (92)	2.6 (92)	"
24a	<0.02 (70)	<0.02 (65)	<0.02 (78)	"
b	<0.02 (79)	<0.02 (71)	<0.02 (64)	"
c	<0.02 (86)	<0.02 (88)	<0.02 (80)	"
d	<0.02 (89)	<0.02 (90)	<0.02 (92)	"
e	<0.02 (88)	<0.02 (86)	<0.02 (89)	"

Tabelle 37 (Fortsetzung)

Salz	Q ₀ /Q _C (% Gesamtausbeute)			Alkylierungs- mittel
	1	2	3	
24f	<0.02 (76)	<0.02 (80)	<0.02 (80)	DMS
g	<0.02 (83)	<0.02 (86)	<0.02 (80)	"
h	<0.02 (87)	<0.02 (90)	<0.02 (85)	"
j	<0.02 (90)	<0.02 (82)	<0.02 (84)	"
k	<0.02 (91)	<0.02 (90)	<0.02 (83)	"
l	<0.02 (64)	<0.02 (88)	<0.02 (77)	"
m	<0.02 (40)	<0.02 (34)	<0.02 (48)	"
n	<0.02 (52)	<0.02 (56)	<0.02 (46)	"
Q _S /Q _N (% Gesamtausbeute)				
27a	>30 (91)	>30 (90)	>30 (90)	"
b	>30 ()	>30 ()	>30 ()	"
c	>30 (88)	>30 (90)	>30 (80)	"
d	>30 (72)	>30 (87)	>30 (87)	"
e	>30 (90)	>30 (82)	>30 (91)	"
f	9.4 ()	9.4 ()	9.4 ()	"
31a	>30 ()	>30 ()	>30 ()	"
b	>30 ()	>30 ()	>30 ()	"
33a	>30 (96)	>30 (92)	>30 (96)	"
b	>30 (90)	>30 (89)	>30 (92)	"
c	>30 (88)	>30 (90)	>30 (90)	"
d	10.4 (62)	10.7 (79)	10.6 (77)	"
e	5.9 (87)	6.0 (82)	5.9 (90)	"
	>30 (88)	27 (83)	29 (87)	MeOSO ₂ F
	0.9 (77)	1.0 (82)	0.9 (90)	EtBr
	0.04 (86)	0.06 (90)	0.06 (89)	PhCOCH ₂ Br
	< 0.02 (92)	<0.02 (90)	<0.02 (90)	MeO ₂ CCH ₂ CH ₂ Br
f	7 (66)	12 (52)	11 (28)	DMS
35a	0.8 (84)	0.9 (87)	0.7 (85)	"
b	>30 (88)	>30 (89)	>30 (90)	"
	<0.02 (87)	<0.02 (90)	<0.02 (86)	EtBr
c	>30 (88)	>30 (92)	>30 (87)	DMS
	22 (91)	16 (85)	10 (88)	MeOSO ₂ F
	0.3 (84)	0.4 (87)	0.3 (83)	EtBr
	<0.02 (97)	<0.02 (92)	<0.02 (94)	PhCOCH ₂ Br
	<0.02 (89)	<0.02 (80)	<0.02 (85)	MeO ₂ CCH ₂ CH ₂ Br
d	19 (82)	17 (85)	18 (80)	DMS
e	13 (85)	14 (88)	13 (87)	"
f	>30 (91)	>30 (89)	>30 (89)	DMS
	18 (97)	14 (90)	26 (89)	MeOSO ₂ F
	0.25 (82)	0.20 (87)	0.18 (88)	EtBr
	<0.02 (92)	<0.02 (88)	<0.02 (89)	PhCOCH ₂ Br
	<0.02 (89)	<0.02 (90)	<0.02 (86)	MeO ₂ CCH ₂ CH ₂ Br
g	>30 (56)	>30 (42)	>30 (62)	DMS
h	18 (58)	10 (60)	23 (69)	"

a) () bedeutet: die Reaktionslösung wurde nicht aufgearbeitet

Tabelle 37 (Fortsetzung)

Salz	Q_S/Q_N (% Gesamtausbeute)			Alkylierungs- mittel
	1	2	3	
35i	15 (44)	19 (63)	24 (51)	DMS
j	>30 (87)	>30 (82)	>30 (80)	"
43a	>30 (92)	>30 (92)	>30 (90)	"
b	13 (89)	14 (87)	12 (92)	"
c	>30 (77)	>30 (82)	>30 (72)	"
d	>30 (90)	>30 (85)	>30 (87)	"
44a	<0.02 (83)	<0.02 (80)	<0.02 (83)	"
b	<0.02 (80)	<0.02 (81)	<0.02 (81)	"
c	0.14 (87)	0.09 (82)	0.05 (86)	"
45a	0.04 (73)	0.09 (78)	0.12 (74)	"
b	<0.02 (78)	<0.02 (80)	<0.02 (80)	"
c	0.33 (86)	0.32 (88)	0.35 (89)	"
d	0.09 (68)	0.06 (77)	0.1 (78)	"
46a	<0.02 (90)	<0.02 (89)	<0.02 (90)	"
b	>30 (89)	>30 (92)	>30 (90)	"
c	>30 (87)	>30 (88)	>30 (82)	"
d	0.13 (90)	0.06 (78)	0.11 (88)	"
47a	1.7 (76)	2.0 (82)	1.5 (83)	"
b	<0.02 (98)	<0.02 (93)		"
c	<0.02 (96)	<0.02 (92)	<0.02 (87)	"
48a	3.4 (66)	3.1 (78)	3.1 (79)	"
b	5.7 (88)	5.9 (85)	5.5 (80)	"
49a	14 (23)	13 (40)	15 (37)	"
b	<0.02 (78)	<0.02 (80)		"
50	>30 (80)	>30 (81)	>30 (78)	"
51	<0.02 (77)	<0.02 (84)	<0.02 (84)	"
	Q_O/Q_C (% Gesamtausbeuten)			
	1	2	3	
67a	<0.02 (86)	<0.02 (87)	<0.02 (90)	"
b	<0.02 (89)	<0.02 (90)	<0.02 (84)	"
d	<0.02 (76)	<0.02 (78)	<0.02 (70)	"
74a	<0.02 (65)	<0.02 (75)	<0.02 (75)	"
b	<0.02 (80)	<0.02 (82)	<0.02 (80)	"
c	s. exp. Teil			
	Q_O/Q_N (% Gesamtausbeuten)			
	1	2	3	
74d	1.5 (89)	1.0 (72)	1.4 (84)	"
	Q_N/Q_C (% Gesamtausbeuten)			
	1	2	3	
74e	3.5 (78)	4.4 (77)	4.1 (80)	"

Tabelle 37 (Fortsetzung)

Salz	Q ₀ /Q _C (% Gesamtausbeuten)			Alkylierungs- mittel
	1	2	3	
80a	<0.02 (87)	<0.02 (82)	<0.02 (80)	DMS
b	<0.02 (86)	<0.02 (88)	<0.02 (70)	"
c	<0.02 (77)	<0.02 (87)	<0.02 (86)	"
d	<0.02 (82)	<0.02 (85)	<0.02 (85)	"
e	<0.02 (88)	<0.02 (86)	<0.02 (85)	"

Tabelle 38 Verwendete Parameter für die HMO-Berechnungen
(vergl. Lit.²⁹⁶)

$$\alpha_X = \alpha_0 + h_X \cdot \beta_0$$

$$\beta_{CX} = k_{CX} \cdot \beta_0$$

Bindung	h _X	k _{CX}
·C=C·	0.0	1.0
·C=O	1.0	1.0
·C-OR	2.0	1.0
·C-O [⊖]	1.0	1.0
·C-NR ₂	1.5	1.0
·C=NR	0.5	1.0
·C≡N	1.0	1.0
·C=S	0.2	0.5
·C-S [⊖]	0.2	0.5
·C-SR	s. Tab. 26, S. 61	

F) Zusammenfassung

- 1) Der Verlauf der Alkylierung von schwefel-, phosphor- und siliciumsubstituierten Enolaten, von Thioamidsalzen sowie von S=O-, S=NR- und P=O-substituierten Carbanionen wurde unter Standardbedingungen untersucht und die Ausbeuteverhältnisse Q_O/Q_C , Q_S/Q_N und Q_N/Q_C der Isomeren ermittelt.
- 2) Die Substituentenabhängigkeit der Q_O/Q_C -Werte bei der Alkylierung von Enolaten läßt sich in den meisten Fällen auf die Änderung der Ladungsverteilung $P = l_O/l_C$ durch die Substituenten zurückführen (Allopolarisierungsprinzip).
- 3) Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Allylanionen wirken Alkylthio- und Arylthioester auf Enolate als Elektronendonoren. Die Verfahren zur Herstellung der 2-Alkylthio- und 2-Arylthio-carbonylverbindungen wurden verbessert.
- 4) S=O-substituierte Enolate ergeben bei der Alkylierung überraschenderweise hohe Enoletherausbeuten.
- 5) SO₂-Reste wirken als starke Elektronenakzeptoren. Aus sterischen Gründen ist bei sulfonylsubstituierten Acetonenolaten einerseits die E-Konfiguration und andererseits die O-Alkylierung begünstigt. Enolate mit 2-(p-Sulfonylphenyl)-resten entsprechen sowohl in der Polarität als auch im Alkylierungsverhalten Enolaten mit p-donorsubstituierten Phenylresten in 2-Stellung.
- 6) Der elektronische Effekt von positiv geladenen Resten am C-3 eines Enolats (S- und P- Ylide) bewirkt C-Alkylierung.

Der Einfluß sterisch anspruchsvoller Gruppen (z.B. Triphenylphosphonio-rest) kann den elektronischen Effekt überkompensieren, so daß nur O-Alkylierung eintritt.

- 7) Phosphinyl- und Phosphonylreste wirken als schwache Donor-beziehungsweise Akzeptorsubstituenten.
- 8) Von Estern abgeleitete Enolate werden unter Standardbedingungen nur am Kohlenstoffatom alkyliert.
- 9) Thioamidsalze werden in der Regel am Schwefelatom alkyliert. Ausnahmen stellen Thioamidate mit Akzeptorresten dar, die zum Teil ausschließlich am Stickstoffatom alkyliert werden.
- 10) Während die Alkylierung der Natriumsalze von Sulfonen und Phosphinoxiden nur am Kohlenstoffatom erfolgt, tritt bei der Umsetzung dieser Salze mit Trimethylchlorsilan O-Silylierung zu den S- und P-Yliden 68 und 85 ein; diese Ylide lassen sich unter schonenden Bedingungen mit aromatischen Aldehyden kondensieren, was von präparativen Nutzen sein kann.
- 11) Bei Natriumsalzen von Sulfiliminen und Sulfoximinen wird primär das Stickstoffatom alkyliert; die dabei gebildeten Ylide zersetzen sich bis auf den Fall 75d.
- 12) N-Phenacyl-1-cyanthioformamide bilden mit katalytischen Mengen Triethylamin Imino-thiono-oxazine, die spontan dimerisieren. Mit Chlorwasserstoff reagieren die N-Phenacyl-1-cyanthioformamide zu Salzen der Imino-thiono-oxazine.

G) Literaturverzeichnis

- 1) R. Gompper u. H.-U. Wagner, Angew.Chem. 88, 389 (1976)
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 15, 321 (1976)
- 2) F. Pfrommer, Chem.Ztg. 81, 457 (1957)
- 3) H.O. House, Modern Synthetic Reactions, 2.Aufl. Benjamin
Menlo Park, Calif. 1972, S. 492 ff
- 4) W.J. Noble, Synthesis 1970, 1
- 5) R. Gompper, Angew.Chem. 76, 412 (1964), Angew.Chem.Int.Ed.
Engl. 3, 560 (1964)
- 6) N. Kornblum, R.A. Smiley, R.K. Blackwood u. D.C. Iffland
J.Am.Chem.Soc. 77, 6269 (1955)
- 7) A. Brandström, Ark.Kemi 6, 155 (1953)
- 8) I. Forsblad, Ark.Kemi 15, 403 (1960)
- 9) D.Y. Custin u. D.H. Dybrig, J.Am.Chem.Soc. 84, 225 (1962)
- 10) J. Hine, J.Org.Chem. 31, 1236 (1966)
- 11) R.G. Pearson u. J. Songstad, J.Am.Chem.Soc. 89, 1827 (1967)
- 12) G. Klopman u. F. Hudson, Theor.Chim.Acta 8, 165 (1967)
- 13) G. Klopman, J.Am.Chem.Soc. 90, 223 (1968)
- 14) S.A. Sheveler, Russ.Chem.Rev. 1970, 844
- 15) R.F. Hudson, Angew.Chem. 85, 63 (1973), Angew.Chem.Int.Ed.
Engl. 12, 36 (1973)
- 16) R.G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, Dowden,
Hutchinson and Ross, Stroudsboung, Penn. 1973
- 17) G. Klopman, Chemical Reactivity and Reacktion Paths, Wiley,
New York 1974
- 18) H.H. Vogt, Dissertation, Universität München 1977
- 19) s. 3), dort S. 520,523,530
- 20) R.B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969),
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 8, 781 (1969)
- 21) N.T. Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung,
Verlag Chemie, Weinheim 1972
- 22) K. Fukui, Acc.Chem.Res. 4, 57 (1971)
- 23) s. 17), dort S. 55
- 24) M.J.S. Dewar, Angew. Chem. 83, 859 (1971), Angew.Chem.Int.
Ed.Engl. 10, (1971)
- 25) N. Kornblum, R. Seltzer u. P. Haberfield, J.Am.Chem.Soc.
85, 1148 (1963)
- 26) C. Agam, Bull.Soc.Chim.France 1969, 2183
- 27) J.F. Coetzee u. C.D. Ritchie, Solut-Solvent-Interactions,
Dekker, New York 1969
- 28) A.J. Parker, Adv.Org.Chem. 5, 1 (1965)
- 29) A.J. Parker, Adv.Phys.Org.Chem. 5, 173 (1967)
- 30) H.E. Zaugg, J.Am.Chem.Soc. 83, 837 (1961)

- 31) H.D. Zook, J.Org.Chem. 33, 2222 (1968)
- 32) G. Bram, F. Guibe u. P. Sarthou, C.R.Acad.Sc.(Paris) C 277, 429 (1973)
- 33) F. Guibe, P. Sarthou u. G. Bram, Tetrahedron 30, 3139 (1974)
- 34) Y. Hara u. M. Matsuda, Bull.Chem.Soc.Jpn. 49, 1126 (1976)
- 35) A.L. Kurts, A. Macias, I.P. Beletskaya u. O.A. Reutov, Tetrahedron 27, 4759, 4769, 4777 (1971)
- 36) A.L. Kurts, S.M. Sakembaeva, I.P. Beletskaya u. O.A. Reutov, Zh.Org.Khim. 9, 1553 (1973)
- 37) W.J. Le Noble u. H.F. Morris, J.Org.Chem. 34, 1969 (1969)
- 38) V. Gutmann, Angew.Chem. 82, 858 (1970), Angew.Chem.Int.Ed. Engl. 9, 843 (1970)
- 39) V. Gutmann, Coord.Chem.Rev. 18, 225 (1976)
- 40) B. Dietrich, J.M. Lehn u. J.P. Sauvage, Chem.Comm. 1970, 1055
- 41) J.J. Christensen, D.J. Eatough u. R.M. Izatt, Chem.Rev. 74, 351 (1974)
- 42) G.W. Gokel u. H.D. Durst, Synthesis 1976, 168
- 43) N. Kornblum u. A.D. Lusie, J.Am.Chem.Soc. 81, 2705 (1959)
- 44) G. Brieger u. W.M. Pelletier, Tetrahedron Lett. 1965, 3555
- 45) W.J. Le Noble u. J.E. Puerta, Tetrahedron Lett. 1966, 1087
- 46) H. Rinderknecht, J.Am.Chem.Soc. 73, 5770 (1951)
- 47) R. Gompper, W. Schmidt u. M. Osman unveröffentlicht
- 48) G.J. Heiszwolf u. H. Kloosterziel, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 89, 1153 (1970)
- 49) P. Cagniant, C.R.Acad.Sc. (Paris) 226, 1133 (1948)
- 50) G.K. Hughes u. E.O. Thompson, J.Proc.Roy.Soc.N.S.Wales 82, 262 (1948)
- 51) P.J. Campagna u. H.W. Post, J.Org.Chem. 19, 1753 (1954)
- 52) G.P. Schiemenz, Chem.Ber. 99, 514 (1966)
- 53) W. Walter u. G. Randau, Liebigs Ann.Chem. 681, 55 (1965)
- 54) N.H. Nilson, C. Jacobsen, O.N. Søvnsen, N.K. Hausøe u. A. Senning, Chem.Ber. 105, 2854 (1972)
- 55) N.H. Nilson u. A. Senning, Chem.Ber. 107, 2345 (1974)
- 56) D.H.R. Barton, D.P. Manly u. D.A. Widdowson, J.Chem.Soc. Perkin, Trans. 1 1975, 1568
- 57) E. Fanghänel, E. DoNascimento, R. Radeglia, G. Lutze u. H. Bärhold, Z.Chem. 17, 135 (1977)
- 58) K. Schank u. F. Werner, Tetrahedron Lett. 1977, 2567
- 59) L.M. Long, J. Am. Chem. Soc. 68, 2159 (1946)
- 60) A. Delisle, Chem.Ber. 22, 309 (1889)

- 61) H.D. Becker, G.J. Mikol u. G.A. Russell, J.Am.Chem.Soc. 85, 3412 (1963)
- 62) J. Kuwajima u. Y. Fukuda, Tetrahedron Lett. 1973, 327
- 63) J. Tröger u. O. Beck, J.Prakt.Chem. 87, [2], 289 (1913)
- 64) H. Böhme, R. Frank u. W. Krause, Chem.Ber. 76, 104 (1943)
- 65) A.W. Johnson u. R.T. Amel, J.Org.Chem. 34, 1240 (1969)
- 66) E.J. Corey u. M. Chaykovsky, J.Am.Chem.Soc. 86, 1640 (1964)
- 67) F. Krollpfeifer, H. Hartmann u. F. Schmidt, Liebigs Ann.Chem. 563, 15 (1949)
- 68) H. Böhme u. W. Krause, Chem.Ber. 82, 426 (1949)
- 69) A.A. Shweets u. O.A. Oripov, Zh.Obshch.Khim. 43, 59 (1973)
- 70) S. Tripett u. D.M. Walker, J.Chem.Soc. 1961, 1266
- 71) F. Ramirez u. S. Dershowitz, J.Org.Chem. 22, 41 (1957)
- 72) M. Regitz, F. Menz u. J. Rüter, Tetrahedron Lett. 1967, 739
- 73) C.K. Bradsher, F.C. Brown u. R.J. Grantham, J.Am.Chem.Soc. 76, 114 (1954)
- 74) W. Autenrieth, Chem.Ber. 24, 159 (1891)
- 75) V. Calo, F. Ciminale, G. Lopez u. P.E. Todesco, Int.J.of Sulfur Chem. Part A 1, 130 (1971)
- 76) R. Otto u. W. Otto, J.Prakt.Chem. 36[2], 401 (1887)
- 77) M. Saunders u. G. Burckman, Tetrahedron Lett. 1959, 8
- 78) M.T. Reetz u. F. Eibach, Liebigs Ann.Chem. 1977, 242
- 79) L. Wolff u. R. Greulich, Liebigs Ann.Chem. 394, 36 (1912)
- 80) R. Näf-Müller u. B. Willhalm, Helv.Chim.Acta 54, 1880 (1971)
- 81) R.G. Hiskey u. F.J. Carroll, J.Am.Chem.Soc. 83, 4649 (1961)
- 82) B.M. Trost, W.P. Conway, P.E. Strege u. T.J. Dietsche, J.Am.Chem.Soc. 96, 7165 (1974)
- 83) V. Chavane u. P. Rumpf, C.R.Acad.Sc.(Paris) 225, 1322 (1947)
- 84) O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser u. P. Zeller, Helv.Chim.Acta 40, 1242 (1957)
- 85) W. Michler, Liebigs Ann.Chem. 176, 177 (1875)
- 86) R. Mayer, S. Scheidbauer u. D. Kunz, Chem.Ber. 99, 1393 (1966)
- 87) S. Mensch, Dissertation, Universität München 1974
- 88) E.H. Huntress u. R.T. Olsen, J.Am.Chem.Soc. 70, 2856 (1948)
- 89) A. Ruwet, A. Ponrolur u. M. Renon, Bull.Soc.Chim.Belg. 79, 631 (1970)
- 90) N. Kreutzkamp u. H. Kayser, Chem.Ber. 89, 1619 (1956)
- 91) M. Oki, W. Funakoshi u. A. Nakamura, Bull.Chem.Soc.Jpn. 44, 828 (1971)
- 92) Y. Aufauvre, M. Verny u. R. Versière, Bull.Soc.Chim.France, 1973, 1373

- 93) W. Walter u. J. Voss in S. Patai, The Chemistry of Amides, Band 9, S. 383; J. Wiley and Sons, Interscience, London 1970
- 94) G. Tacconi, P.P. Rhighetti u. G. Desimoni, J.Prakt.Chem. 315, 339 (1973)
- 95) A.R. Stein u. S.H. Tan, Can.J.Chem. 52, 4050 (1974)
- 96) R. Roger u. D.G. Neilson, Chem.Rev. 61, 181 (1961)
- 97) A. Bernthsen, Liebigs Ann.Chem. 197, 341 (1879)
- 98) A.H. Cook, J.M. Heilbron u. E. Stern, J.Chem.Soc. 1948, 2031
- 99) H. Brederock, R. Gompper u. D. Bitzer, Chem.Ber. 92, 1139 (1959)
- 100) E.v. Meyer u. P. Fischer, J. Prakt.Chem. 82[2], 522 (1910)
- 101) H. Brederock u. E. Reif, Chem.Ber. 81, 426 (1948)
- 102) W. Walter u. J. Krohn, Chem.Ber. 102, 3786 (1969)
- 103) R.N. Hurt, G. de la Mater u. J. P. McDermott, J.Org.Chem. 27, 269 (1962)
- 104) J.S.H. Davies, W.H. Hook u. F. Long, J.Chem.Soc. 1950, 36
- 105) R. Bognar u. W. Wiewiawski, Tetrahedron Lett. 1960, (6), 10
- 106) H.C. Carrington u. W.S. Waring, J.Chem.Soc. 1950, 354
- 107) J.R. Meadow u. J.C. Caragnol, J.Org.Chem. 16, 1582 (1951)
- 108) W. Köhler, M. Bübner u. G. Ulbricht, Chem.Ber. 100, 1073 (1967)
- 109) R. Gompper in A.R. Katritzky, Advances in Heterocyclic Chemistry S. 245, Acad. Press, New York 1963
- 110) F.C. Palazzo u. G. Scelsi, Chem.Zentralbl. 1908, II, 774
- 111) H.C. Carrington, C.H. Vasey u. W.S. Waring, J.Chem.Soc. 1953, 3105
- 112) H. Zinner, O. Schmitt, W. Schmitt u. G. Rembart, Chem.Ber. 90, 2852 (1957)
- 113) J. Gut, M. Prystaš u. J. Jonáš, Coll.Czech.Chem.Comm. 26, 986 (1961)
- 114) D.L. Klayman u. T.S. Woods, J.Org.Chem. 39, 1819 (1974)
- 115) D.J. Dijkstra u. G.T. Newbold, J.Chem.Soc. 1951, 1213
- 116) H. Zinner, R. Reimann u. A. Weber, Chem.Ber. 93, 2035 (1960)
- 117) H. Zinner u. K. Niendorf, Chem.Ber. 89, 1012 (1956)
- 118) R. Gompper, Chem.Ber. 93, 187 (1960)
- 119) R. Gompper, Chem.Ber. 93, 198 (1960)
- 120) W. Walter u. H. Weiss, Angew.Chem. 81, 1050 (1969); Angew. Chem.Int.Ed.Engl. 8, 989 (1969)
- 121) H. Hoffmann, Chem.Ber. 11, 340 (1888)
- 122) W. Walter u. R.F. Becker, Liebigs Ann.Chem. 727, 71 (1969)

- 123) R. Mayer u. J. Orgis, Z.Chem. 4, 457 (1964)
- 124) H. Erlenmeyer, R. Marbet u. H. Schenkel, Helv.Chim.Acta 28, 924 (1945)
- 125) V.V. Alekseev u. M.S. Malinovskij, Zh.Obshch.Khim. 30, 2957 (1960)
- 126) A. Reisert u. K. Brüggemann, Chem.Ber. 57, 981 (1924)
- 127) E.S. Batyeva, E.N. Ofitsero u. A.N. Pudovik, Zh.Obshch. Khim. 47, 559 (1977)
- 128) W. Walter u. K.D. Bode, Liebigs Ann.Chem. 698, 131 (1966)
- 129) CIBA Ltd. Neth. Pat. 6,500,321 (14. Jul. 1965) [Chem.Abstr. 64, 9634g (1966)]
- 130) B. Kumelj u. M. Tišler, Vestnik Sloven. Kemi Društva 5, 69 (1958) [Chem.Abstr. 54, 22426g (1960)]
- 131) A.E. Dixon, J.Chem.Soc. 89, 896 (1906)
- 132) A.E. Dixon u. J. Taylor, J.Chem.Soc. 93, 697 (1908)
- 133) Ich danke Herrn Dr. B. Wetzel für die Überlassung einer Probe 36i.
- 134) J. Renault, C.R.Acad.Sc.(Paris) 232, 77 (1951)
- 135) U. Berg u. J. Sandstrom, Acta Chem.Scand. 20, 689 (1966)
- 136) T.B. Johnson und B.H. Nicolet, J.Am.Chem.Soc. 33, 1976 (1911)
- 137) A. Michael, J.Prakt.Chem. 49 2, 26 (1894)
- 138) H.L. Yale, J.Am.Chem.Soc. 75, 675 (1953)
- 139) H. Behringer u. K. Schmeidl, Chem.Ber. 90, 2510 (1957)
- 140) M. Nencki, Chem.Ber. 17, 2277 (1884)
- 141) M. Mannessier, Gazz.Chim.Ital. 45, I, 543 (1915); [Chem. Zentralbl. 1915, II, 696]
- 142) J.C. Porter, R. Robinson u. M. Wyler, J.Chem.Soc. 1941, 620
- 143) L.M. Platt u. A.A. Brill, Philippines J. Sci. 9, 108 (1915) [Chem.Zentralbl. 1915, I, 834]
- 144) E. Warmington, J.Prakt.Chem. 47 [2], 201 (1893)
- 145) E. Fischer u. A. Dilthey, Liebigs Ann.Chem. 335, 334 (1904)
- 146) P.A.S. Smith u. R.O. Kan, J.Org.Chem. 29, 2261 (1964)
- 147) H.C. Carrington, J.Chem.Soc. 1947, 681
- 148) N. Karash u. B.S. Thyagarajan, Quart.Rep. on Sulfur Chem. 1, 1 (1966)
- 149) J.C. Bloch, Ann.Chim.(Paris) 1965, 419
- 150) G.A. Russell, E. Sabourin u. G.J. Mikol, J.Org.Chem. 31, 2854, (1966)
- 151) S. Irichijima, K. Maniwa u. G. Tsuchihashi, J.Am.Chem.Soc. 97, 596 (1975)
- 152) E.J. Corey u. T. Durst, J.Am.Chem.Soc. 88, 5656 (1966)

- 153) E.J. Corey u. T. Kwiatowski, J.Am.Chem.Soc. 88, 5652, 5654, (1966)
- 154) L. Horner, H. Hoffmann, H.G. Wippel u. G. Klahre, Chem. Ber. 92, 2499 (1959)
- 155) J. Boutagy u. R. Thomas, Chem.Rev. 74, 87 (1974)
- 156) A.K. Hoffmann u. A.G. Tesch, J.Am.Chem.Soc. 81, 5519 (1959)
- 157) O.I. Kolodyazhnyi, Zh.Obschch.Khim, 46, 2386 (1976)
- 158) D. Ivanoff u. G. Boussoff, Naturwiss. 46, 171 (1959)
- 159) J. Petrova, P. Coutrot, M. Dreux u. P. Savignac, Synthesis 1975, 658
- 160) J. Blanchard, N. Collingnon, P. Savignac u. H. Normant, Synthesis 1975, 655
- 161) I.D. Entwistle u. R.A.W. Johnstone, Chem.Comm. 1965, 29
- 162) T. Durst u. M. Molin, Tetrahedron Lett. 1975, 63
- 163) K. Nishihata u. M. Nishio, Tetrahedron Lett. 1976, 1695
Chem.Comm. 1971, 958, J.Chem.Soc.Perkin Trans. 2 1972, 1730
- 164) T. Durst, R. Vian u. M.R. McClory, J.Am.Chem.Soc. 93, 3077 (1971)
- 165) T. Durst u. R. Vian, J.Am.Chem.Soc. 95, 1346 (1973)
- 166) K. Ogura, S. Furukawa u. G. Tsuchihashi, Synthesis 1976, 202
- 167) C.R. Hauser u. T.M. Harris, J.Am.Chem.Soc. 81, 1154 (1959)
- 168) O. Martensson u. E. Nilsson, Acta Chem.Scand. 14, 1151 (1960)
- 169) W.E. Truce u. C.T. Goralski, J.Org.Chem. 34, 3324 (1969)
- 170) W.E. Truce u. D.J. Vrencur, J.Org.Chem. 35, 1226 (1970)
- 171) E.M. Kaiser, R.T. Beard u. C.R. Hauser, J.Organomet.Chem. 59, 53 (1973)
- 172) K. Kondo u. D. Tunemoto, Tetrahedron Lett. 1975, 1007
- 173) F. Arndt u. C. Martius, Liebigs Ann.Chem. 449, 228 (1932)
- 174) R. Dijkstra u. H.J. Backer, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 73, 575 (1954)
- 175) E.S. Gould, Mechanismus und Struktur, S. 40 Verlag Chemie Weinheim 1962
- 176) H. Schmidbaur u. W. Kapp, Chem.Ber. 105, 1203 (1972)
- 177) G. Schott u. K. Golz, Z.Anorg.Allg.Chem. 404, 204 (1974)
- 178) A.G. Brook u. D.G. Anderson, Can.J.Chem. 46, 2114 (1968)
- 179) E. Vedejgis u. M. Mullins, Tetrahedron Lett. 1975, 2017
- 180) R. Otto u. W. Otto, Chem.Ber. 21, 1696 (1888)
- 181) J. Tröger u. W. Hille, J.Prakt.Chem. 71[2], 225 (1905)
- 182) E. Laves, Chem.Ber. 25, 356 (1892)

- 52) G.D. Cooper, J.Am.Chem.Soc. 76, 3713 (1954)
- 53) J.J. Howe u. T.J. Primavaia, J.Am.Chem.Soc. 91, 3012 (1974)
- 54) A. Proni, A. Roggero, A. Mazzei u. M. Bruzzone, Inorg.Chim. Acta 21, 47 (1977)
- 55) H.F. Ebel in Methoden der Organischen Chemie (Houben, Weyl), 4. Aufl. Band XIII/1. S. 386, Thieme, Stuttgart 1970
- 56) R. Pummerer, Chem.Ber. 43, 1406 (1910)
- 57) F.T. Bruderlein, US.Pat 3,334,137 (1967) [Chem.Abstr. 68, P 59328v (1968)]
- 58) A.S.F. Ash, F. Challenger, T.S. Stevens u. J.L. Dunn, J.Chem.Soc. 1952, 2792
- 59) Y. Tamura, H. Matsushima u. M. Ikeda, Synthesis 1976, 35
- 60) R. Rabinowitz, J.Am.Chem.Soc. 82, 4564 (1960)
- 61) E.C. Saunders, G.J. Stacey, F. Wild u. I.G.E. Wilding, J.Chem.Soc. 1948, 699
- 62) B. Fiszler u. J. Michalsky, Roczniki Chem. 28, 185 (1954) [Chem.Abstr. 49, 9493e (1955)]
- 63) M. Regitz u. W. Anschütz, Chem.Ber. 102, 2216 (1969)
- 64) H. Gilmann u. F.J. Webb, J.Am.Chem.Soc. 62, 987 (1940)
- 65) S. Oae, W. Tagaki u. A. Ohno, Tetrahedron 20, 417 (1964)
- 66) W.G. Salmond, Quart.Rev. 22, 253 (1968)
- 67) L.L. Coffen, Rec.Chem.Progr. 30, 275 (1969)
- 68) K.C. Bank u. D.L. Coffen, Chem.Comm. 1969, 8
- 69) S. Wolfe u. A. Rauk, Chem.Comm. 1970, 96
- 70) D.L. Coffen, T.E. McEntee jr. u. D.R. Williams, Chem. Commun. 1970, 913
- 71) D.J. Cram, Fundamental of Carbanion Chemistry, S. 71, Acad.Press, New York 1965
- 72) A. Rauk u. E.G. Csizmadia, Can.J.Chem. 46, 1205 (1968)
- 73) F. Bernardi, J.G. Csizmadia, A. Mangini, H.B. Schlegel, M.-H. Whangbo u. S. Wolfe, J.Am.Chem.Soc. 97, 2209 (1975)
- 74) N.D. Epiotis, R.L. Yates, F. Bernardi u. S. Wolfe, J.Am.Chem.Soc. 98, 5435 (1976)
- 75) H.-U. Wagner, pers. Mitteilung: Sogar bei gespannten Kohlenwasserstoffen werden durch Einbeziehen von d-Orbitalen in die Molekülberechnungen die experimentellen Größen besser wiedergegeben.
- 76) H.-U. Wagner, unveröffentlicht
- 77) W. Ziegler, Dissertation, München 1974
- 78) H. Bock, G. Wagner u. J. Kroner, Chem.Ber. 105, 3850 (1972)
- 79) H. Bock, G. Wagner u. J. Kroner, Tetrahedron Lett. 1971, 3713
- 80) R.G. Pearson, Science (Washington) 151, 172 (1966)

- 212) A. Streitwieser jr. u. S.P. Ewing, J.Am.Chem.Soc. 97, 190 (1975)
- 213) A. Streitwieser jr. u. J.E. Williams jr. J.Am.Chem.Soc. 97, 191 (1975)
- 214) E.J. Corey u. S.W. Walnisky, J.Am.Chem.Soc. 94, 8932 (1972)
- 215) R. Gompper, E. Kutter u. H.-U. Wagner, Angew.Chem. 78, 545 (1966), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 5, 517 (1966)
- 216) R. Gompper, E. Kutter u. H. Kast, Angew.Chem. 79, 147 (1967) Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 6, 171 (1967)
- 217) P.D. Bartlett, Quart.Rev. 24, 473 (1970)
- 218) D.H. McDaniel u. H.C. Brown, J.Org.Chem. 23, 420 (1958)
- 219) J.F. Biellmann u. J.B. Ducep, Tetrahedron Lett. 1968, 5629
- 220) D. Seebach, M. Kolb u. B.T. Gröbel, Angew.Chem. 85, 42 (1973) Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 12, 69 (1973)
- 221) D.A. Evans u. G.C. Andrews, Acc.Chem.Res. 7, 147 (1974)
- 222) T. Oishi u. M. Mori, Int.J.Sulfur Chem. B7, 225 (1972)
- 223) K. Oshima, H. Takahashi, H. Yamamoto u. H. Nazaki, J.Am.Chem.Soc. 95, 2693 (1973)
- 224) P.M. Atlani, J.F. Biellmann, S. Dube u. J.J. Vicens, Tetrahedron Lett. 1974, 2665
- 225) R. Muthenkrishnan u. M. Schlosser, Helv.Chim.Acta 59, 13 (1976)
- 226) R. Zahradnik in "Advances in Heterocyclic Chemistry" Vol.5 Acad.Press, New York 1965
- 227) J. Fabian, A. Mehlhorn, J. Bermann u. R. Mayer, Wiss. Zeitschr. der Technischen Universität Dresden, 14, 285 (1965)
- 228) H.C. Longuett-Higgins, Trans. Faraday Soc. 45, 173 (1949)
- 229) J.M. van der Zanden, J. Nieuwenhuis u. A. T.J. Bos, Rec. Trav.Chim.Pays-Bas, 76, 669 (1957)
- 230) H.-U. Wagner u. R. Götze unveröffentlicht
- 231) G. Klopman, J.Am.Chem.Soc. 90, 223 (1968)
- 232) D. Durst, Adv.Org.Chem. 6, 289 (1969)
- 233) D.A. Evans, G.C. Andrews, T.T. Fujimoto u. D. Wells, Tetrahedron Lett. 1973, 1385
- 234) C.E. Mixan u. J.B. Lambert, J.Org.Chem. 38, 1350 (1973)
- 235) N. Kornblum, J.W. Powers, G.J. Anderson, W.J. Jones, H.O. Larson, O. Levand u. W.M. Weaver, J.Am.Chem.Soc. 79, 6562 (1957)
- 236) E.M. Arnett u. V.M. DePalma, J.Am.Chem.Soc. 99, 5828 (1977)
- 237) H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1973
- 238) S. Wolfe, A. Rauk u. J.G. Ciszmadia, J.Am.Chem.Soc. 91, 1567 (1967)

- 240) B. Kato, A. Imai, H.M. Töl u. I.Y. Csicsvari, J.Chem.Soc. B, 136
- 241) H.E. Zimmerman u. B.S. Thyagarajan, J.Am.Chem.Soc. 82, 2505 (1960)
- 242) H.-U. Wagner, persönliche Mitteilung
- 243) B. Reitz, J. Föcker u. E. Weber, Angew.Chem. 82, 394 (1970), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 9, 375 (1970)
- 244) H.J. Bestmann, Angew.Chem. 89, 361 (1977), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 16, 349 (1977)
- 245) U. Wolf, Dissertation, Universität München 1978
- 246) I.P. Snyder u. H.J. Bestmann, Tetrahedron Lett. 1970, 3317
- 247) A.A. Grigorenko, M.J. Shewtshuk u. A.W. Dombrowski, Zh. Obshch.Khim. 36, 506 (1966)
- 248) C. Bugg, R. Desiderato u. R.L. Sass, J.Am.Chem.Soc. 86, 3457 (1964)
- 249) P.J. Wheatley, J.Chem.Soc. 1965, 5785
- 250) siehe 175), dort Seite 57
- 251) H. Schmidbaur, Angew.Chem. 84, 957 (1972), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 11, 944 (1972)
- 252) C.G. Swain u. E.C. Lupton, J.Am.Chem.Soc. 90, 4328 (1968)
- 253) H.J. Bestmann, R.W. Saalfrank u. J.P. Snyder, Chem.Ber. 106, 2601 (1973)
- a) H.J. Bestmann u. H. Schulz, Tetrahedron Lett. 1960(4),5
- 254) R.P. Woodbury u. M.W. Rathke, J.Org.Chem. 43, 881 (1978)
- 255) H.H. Freedman, V.R. Sandel u. B.P. Till, J.Am.Chem.Soc. 89, 1762 (1967)
- 256) V.R. Sandel, S.V. McKinley u. H.H. Freedman, J.Am.Chem.Soc. 90, 495 (1968)
- 257) J.W. Burley u. R.N. Young, J.Chem.Soc. Perkin Trans. 2, 1972, 1006
- 258) J.W. Burley u. R.N. Young, J.Chem.Soc. Perkin Trans. 2, 1972, 1843
- 259) G. Boche, D. Martens u. H.-U. Wagner, J.Am.Chem.Soc. 98, 2668 (1976)
- 260) H. Kessler u. D. Leibfritz, Tetrahedron 25, 5127 (1969)
- 261) A. Rieker u. H. Kessler, Z.Naturforsch. 21b, 939 (1966)
- 262) H. Kessler, Angew.Chem. 79, 997 (1967), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 6, 977 (1967)
- 263) D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck u. H.A. Staab, Liebigs Ann.Chem. 708, 36 (1967)
- 264) H. Kessler, Angew.Chem. 82, 237 (1970), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 9, 219 (1970)
- 265) W.G. Herkstroeter, J.Am.Chem.Soc. 95, 8686 (1973)

- 265) G.W. Klumpp, Reaktivität in der organischen Chemie, S. 176, Thieme Verlag, Stuttgart, 1977
- 266) J.E. Baldwin, J.C.S. Chem. Commun. 1976, 734
- 267) J.E. Baldwin u. L.I. Kruse, J.C.S. Chem. Commun. 1977, 233
- 268) M.K. Das u. J.J. Zuckerman, J. Am. Chem. Soc. 99, 1354 (1977)
- 269) siehe 3), dort S. 726 und dort zit. Lit.
- 270) P.D. Magnus, Tetrahedron, 33, 2019 (1977)
- 271) siehe 3), dort S. 214 und dort zit. Lit.
- 272) A. Märker, in Organic Reactions, Bd. 14, S. 270, J. Wiley and Sons, London 1967
- 273) B.M. Trost, Sulfur Ylides, Acad. Press, New York, 1975
- 274) A.G. Brook, Acc. Chem. Res. 7, 77 (1974)
- 275) H. Steinmann, G. Tschernko u. H. Hamann, Z. Chem. 17, 89 (1977)
- 276) I. Ruppert, Angew. Chem. 89, 336 (1977), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 311 (1977)
- 277) I. Ruppert, Tetrahedron Lett. 1977, 1987
- 278) H. Weitkamp u. F. Korte, Z. Anal. Chem. 204, 245 (1964)
- 279) G. Cardillo, D. Savoia u. A. Umani-Ronchi, Synthesis 1975, 454
- 280) M. Hrdina u. A. Jurášek, Coll. Czech. Chem. Commun. 41, 3391 (1976)
- 281) H. Dressler u. J.E. Graham, J. Org. Chem. 32, 985 (1967)
- 282) A.N. Pudovik, G.E. Yastrbova, L.M. Leont'eva u. T.A. Nikitina, Zh. Obshch. Khim. 39, 1230 (1969)
- 283) K.B. Lipkowitz u. B.P. Mundy, Tetrahedron Lett. 1977, 3417
- 284) Bayer AG (Erf. G. Beck, R. Braden u. H. Holtschmidt), D.B.P. 2,229,163.0 15. Jun. 1972, [Chem. Abstr. 80, P 83076e (1974)]
- 285) Dow Chemicals (Erf. N.H. Kurihara u. D.E. Bublitz), US-Pat. 3,767,475 25. Sept. 1973, [Chem. Abstr. 79, P 137199x (1973)]
- 286) W. Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. I/2, S. 765, Thieme, Stuttgart 1959
- 287) A. Weisberger u. E.S. Proskauer, Organic Solvents, Bd. VII von Technique of Organic Chemistry, Interscience Publ. New York 1955
- 288) K. Binovic, S. Vrancea, D. Grandet, J.M. Lebourg u. R. Porquet, Chim. Ter. 1968, 313, [Chem. Abstr. 70, 87171y (1969)]
- 289) G.A. Russell u. L.A. Ochrymowycz, J. Org. Chem. 35, 2106 (1970)
- 290) F. Bohlmann, D. Böhm u. C. Ryback, Chem. Ber. 98, 3087 (1965)
- 291) A.D. Grabenko u. P.S. Pel'kis, Zh. Obshch. Khim. 31, 2739 (1961)

- 292) T.B. Johnson u. B.H. Nicolet, J.Am.Chem.Soc. 34, 1048 (1912)
- 293) J. Tröger u. W. Hille, J.Prakt.Chem. 71, [2], 205 (1905)
- 294) M. Tiffenau u. J. Lévy, Bull.Soc.Chim.France 49, [4], 1806 (1931)
- 295) A.M. Aguiar u. T.G. Archibald, Tetrahedron Lett. 1966, 5541
- 296) E. Heilbronner u. H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1968
- 297) K. Bott, Tetrahedron 22, 1251 (1966)
- 298) D.J. Peterson, J.Organomet.Chem. 9, 373 (1967)
- 299) E. Heilbronner, V. Hornung, H. Bock u. H. Alt, Angew.Chem. 81, 537 (1969); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 8, 524 (1969)
- 300) H. Alt, E.R. Franke u. H. Bock, Angew.Chem. 81, 538 (1969); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 8, 525 (1969)

Lebenslauf Gerhard Heywang

- 25.07.49 geboren in Marktbreit/Main; deutsche Staatsangehörigkeit. Eltern: Dipl.-Physiker Dr. Hermann Heywang und Inge Heywang, geb. Sager
- Sept. 56 Einschulung (Volksschule am Pfanzeltplatz in München-Perlach)
- Sept. 60 Übertritt in die Oberrealschule an der Frühlingsstraße in München (jetzt Asamgymnasium)
- 28.06.69 Reifeprüfung
- 2.07.69- Wehrdienst bei der Deutschen Bundeswehr
- 31.10.69
- 15.11.69 Beginn des Studiums Mathematik und Chemie für das höhere Lehramt
- April 70 Wechsel zum Studium Chemie (Diplom)
- 20.04.72 Diplomchemiker-Vorprüfung
- 17.01.74 mündlicher Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung
- seit März 74 Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Rudolf Gompper
- 1.11.74- Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft
- 31.03.75
- 3.01.75 verheiratet mit Margot Gisela Heywang, geb. Rohland
- seit 74 Tätigkeit als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten
- 1.04.75
- 29.10.76 Geburt unseres Sohnes Ulf

